



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Estudio de la resistencia mecánica de compósitos de  
matrices de hidroxiapatita, aluminio reforzados con  
cuasicristal icosaedroal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$**

**TESIS**

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en  
Física del Estado Sólido

**AUTOR**

José Alberto CASTAÑEDA VÍA

**ASESORES**

Carlos Vladimir LANDAURO SÁENZ

Ana Melva CHAMPI FARFÁN (Coasesora)

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

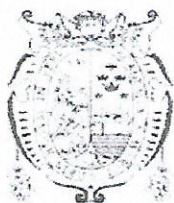
---

Castañeda, J. (2018). *Estudio de la resistencia mecánica de compósitos de matrices de hidroxiapatita, aluminio reforzados con cuasicristal icosaedral  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$* . Tesis para optar el grado de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido. Unidad de Posgrado, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

---

## HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIOS

Código ORCID del autor	<a href="https://orcid.org/0000-0002-5199-475X">https://orcid.org/0000-0002-5199-475X</a>
DNI del autor	<b>71821060</b>
Código ORCID del asesor	<a href="https://orcid.org/0000-0002-1361-7355">https://orcid.org/0000-0002-1361-7355</a>
DNI del asesor	<b>09613168</b>
Grupo de investigación	<b>Grupo de Investigación de Sistemas Complejos Funcionalizados</b>
Agencia financiadora	<p>País de la agencia financiadora: <b>Perú.</b></p> <p>Nombre y siglas de la agencia financiadora: <b>Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT).</b></p> <p>Nombre del programa financiero: <b>Círculo de Investigación e Innovación de Materiales Avanzados para la Industria y Biomedicina</b></p> <p>Número de contrato: <b>CONV-000011-2014-FONDECYT</b></p>
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	<p>Lugar: <b>Perú, Lima, Lima, Lima.</b></p> <p>Coordenadas geográficas:</p> <p><b>Latitud: -12.059858</b></p> <p><b>Longitud: -77.081747</b></p>
Año o rango de años que la investigación abarcó	<b>2014-2017</b>
Disciplinas OCDE	<p><b>Física de la materia condensada</b></p> <p><a href="http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02">http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02</a></p>



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS  
(Universidad del Perú, Decana de América)  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
Vicedecanato de Investigación y Posgrado  
UNIDAD DE POSGRADO

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAGÍSTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO**

A los catorce días del mes de noviembre del año dos mil dieciocho, siendo las once de la mañana, se reunió el Jurado Examinador, en el auditorio 304 de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, presidido por el señor Dr. Peña Rodríguez Víctor como presidente, y con la asistencia de los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Peña Rodríguez Víctor	(Presidente)
Dr. Quispe Marcatoma Justiniano	(Miembro integrante)
Dr. Lazo Jara Antonio Nolberto	(Miembro integrante)
Dr. Rumiche Zapata Francisco Aurelio	(Miembro integrante)
Dr. Rojas Tapia Justo	(Suplente)
Dr. Landauro Sáenz Carlos Vladimir	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública del trabajo de Tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, del bachiller **José Alberto Castañeda Vía** con código N° 14137014.

Después de darse lectura al expediente de Grado en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores Miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la Tesis titulada:

**"Estudio de la resistencia mecánica de compósitos basados en hidroxiapatita, aluminio reforzados con cuasicristal icosaedro  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ "**

Y formuladas las preguntas, éstas fueron absueltas por el graduando.

Acto seguido, en privado, el Jurado Examinador procedió a la calificación. El Presidente determinó el promedio de la calificación, obteniendo como resultado de:

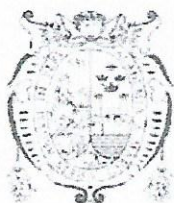
MUY BUENO (18) DIECIOCHO

A continuación el Presidente del Jurado Examinador recomienda que la Facultad de Ciencias Físicas proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, al bachiller **José Alberto Castañeda Vía**.

Siendo las 13:00 HORAS, se levantó la sesión; recibiendo el graduando las felicitaciones de los señores Miembros del Jurado Examinador y público asistente.

Los Miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en Lima, a los 14 días del mes de noviembre del año dos mil dieciocho.





UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS  
(Universidad del Perú, Decana de América)  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
UNIDAD DE POSGRADO

Lima, 14 de noviembre de 2018

... Acta de sustentación de Tesis del Bach. José Alberto Castañeda Vía....

Dr. Peña Rodríguez Víctor  
Presidente

Dr. Quispe Marcatoma Justiniano  
Miembro integrante

Dr. Lazo Jara Antonio Nolberto  
Miembro integrante

Dr. Rumiche Zapata Francisco Aurelio  
Miembro integrante

Dr. Rojas Tapia Justo  
Miembro integrante (suplente)

Dr. Landauro Sáenz Carlos Vladimir  
Asesor

## **DEDICATORIA**

*Dedicado a mi padre, José Gregorio Castañeda Costilla, quien me inculcó siempre el gusto por la ciencia desde niño, además de su infinito amor hacia mí para llegar a ser lo que hoy en día soy.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero comenzar agradeciendo al asesor de esta tesis de maestría, el profesor Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz, por la orientación, exigencia y confianza brindada durante todo el desarrollo de este trabajo.

A mi madre, Rosana Vía Ramos, porque sin ella nada de esto se hubiese podido lograr, y a mi hermana, Julia Castañeda Vía, por la enorme comprensión y apoyo durante mi educación.

Doy a las gracias a los profesores y colegas integrantes del Grupo de Investigación de Materia Condensada (GIMC) de la Facultad de Ciencias Físicas (UNMSM), por el apoyo y compañerismo durante los años que trabajé allí, en los que aprendí mucho en la parte experimental.

Agradezco al Programa Latinoamericano de Física (PLAF) de la Sociedade Brasileira de Física por la beca de movilidad otorgada para realizar una estadía en la Universidade Federal do ABC, Sao Paulo (Brasil), así como a los colegas Edcarlos Rodrigues de Souza y Renan Silva Soares de la Central Experimental Multiusuário. Al Dr. Francisco Rumiche Zapata de la Pontificia Universidad Católica del Perú por permitirme realizar algunos análisis en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Mecánica. Al Dr. César Nunura Nunura de TECSUP por brindarme la oportunidad de realizar los primeros ensayos en su laboratorio.

Para terminar, agradezco al CONCYTEC, que a través del proyecto Convenio de Financiamiento N° 011-2014-FONDECYT - UNMSM, Círculos Inc, "Círculo de Investigación e Innovación de Materiales Avanzados para la Industria y



Biomedicina” (RR N° 05460-R-14) me proporcionó una beca de dos años para mis estudios de maestría.



## ÍNDICE GENERAL

<b>Índice de cuadros</b>	<b>i</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>iii</b>
<b>Resumen</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Materiales compósitos</b>	<b>4</b>
2.1. Compósito de matriz cerámica	9
2.2. Compósito de matriz metálica	13
2.3. Refuerzo cuasicristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$	15
<b>3. Procedimiento experimental</b>	<b>19</b>
3.1. Síntesis de las muestras	19
3.1.1. Refuerzo de cuasicristal	19
3.1.2. Nanoestructuración del refuerzo	21
3.1.3. Matrices de aluminio e hidroxiapatita	22
3.1.4. Preparación de los compósitos	23
3.2. Caracterización de las muestras	24
3.2.1. Análisis estructural: Difracción de rayos X	25
3.2.2. Análisis morfológico: Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	27
3.2.3. Análisis vibracional: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman por transformada de Fourier	30

3.2.4. Análisis mecánico: Ensayo de dureza Vickers y ensayo de compresión	32
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>39</b>
4.1. Cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$	39
4.2. Compósitos HAp/Cc	41
4.3. Compósitos Al/Cc	48
<b>5. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>55</b>
<b>A. Síntesis de la serie de cuasicristales <math>i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}</math></b>	<b>59</b>
<b>B. Deducción de la fórmula para hallar la dureza Vickers</b>	<b>70</b>
<b>C. Glosario de términos</b>	<b>75</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>83</b>



## ÍNDICE DE CUADROS

2.1. Principales aplicaciones de los materiales compósitos _____	7
3.1. Denominación de muestras de compósitos de matriz de aluminio_	24
3.2. Denominación de muestras de compósitos de matriz de HAp_ _ _	24
3.3. Diferentes ensayos de dureza y sus principales características_ _	33
4.1. Bandas características de la matriz de HAp en el régimen infrarrojo y Raman_ _ _ _ _	42
A.1. Masas de los elementos precursores y masa total después de la síntesis por horno de arco en cada muestra _ _ _ _ _	60





## ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Compósitos de fibras orientados en a) 1D, b) 2D y c) 3D _____	7
2.2. Curvas del módulo de Young para condiciones de isodeformación e isoesfuerzo en función de la cantidad de refuerzo en un material compósito _____	9
2.3. Estructura de la hidroxiapatita (HAp)_____	10
2.4. Cerabone® _____	11
2.5. Bio-Oss® _____	12
2.6. Endobon® _____	12
2.7. PepGen P-15® _____	13
2.8. Roca de bauxita, mineral del que se extrae el aluminio _____	14
2.9. Estructura del aluminio (Al) _____	15
2.10. Patrón de difracción de electrones de un material cuasicristalino con simetría icosaedral. Se observan spots que forman pentágonos _	16
2.11. Clústeres básicos del cuasicristal icosaedral Al-Pd-Mn _____	16
2.12. Diagrama de fase del sistema Al-Cu-Fe para 700 °C. Se logra distinguir la pequeña región de existencia de la fase i _____	17
2.13. Curvas de compresión tensión vs deformación para la aleación de aluminio 6061 (negro) y para el compósito con refuerzo de 20% de cuasicristal $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ (rojo) _____	18
3.1. Esquema del arreglo experimental del horno de arco _____	20
3.2. a) Elementos precursores, b) balanza analítica, c) horno tubular, d) muestra de cuasicristal recién sintetizada y e) horno de arco _____	21

3.3. A la izquierda, esquema de la preparación del contenedor con la muestra cuasicristalina y las billas para la nanoestructuración. A la derecha, molino vibratorio SPEX 8000	22
3.4. Polvo de aluminio usado como matriz de los compósitos	22
3.5. A la izquierda, método de coprecipitación química para la síntesis de HAp. A la derecha, condiciones de tratamiento térmico de dicha matriz	23
3.6. a) Compósitos de HAp/Cc en polvo y, b) en pastilla. c) Horno tubular donde se sinterizan las probetas, d) prensa hidráulica	25
3.7. Esquema que representa la condición de difracción para un material cristalino	25
3.8. Difractómetro de rayos X BRUKER AXS modelo D8 Focus (UNMSM)	27
3.9. Esquema de un microscopio óptico de luz reflejada	28
3.10. Esquema de un microscopio electrónico de barrido	28
3.11. Microscopio óptico ZEISS modelo Axioskop40 (UFABC)	29
3.12. Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JCM-6000 (UFABC)	29
3.13. a) Esquema del principio de absorción de radiación infrarroja. b) Diagrama de energías. c) Espectro infrarrojo de absorción	30
3.14. Espectrómetro VARIAN modelo 660-IR con accesorio ATR (UFABC)	31
3.15. a) Esquema del principio de dispersión inelástica de luz láser. b) Diagrama de energías. c) Espectro Raman	31
3.16. Espectrómetro BRUKER AXS modelo MultiRAM (UFABC)	32
3.17. Esquema del indentador de diamante	34
3.18. Durómetro ZWICK-ROELL modelo ZHJ25 (TECSUP)	35
3.19. Curva estrés vs deformación donde la pendiente de $\overline{OA}$ es el módulo de Young, y el punto R es el límite elástico. La longitud $\overline{Om}$ es de 0.2% de deformación	36
3.20. Máquina TIME GROUP INC modelo WDW-50E (UFABC)	37
3.21. Máquina ZWICK-ROELL modelo Z050 (PUCP)	37

4.1. Difractograma del refuerzo cuasicristalino después del tratamiento térmico _____	40
4.2. Cálculo del parámetro de la hiperred usando los principales picos de difracción del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ _____	40
4.3. Difractogramas de los refuerzos de cuasicristal nanoestructurados para cada matriz _____	41
4.4. Difractograma de la matriz de HAp _____	42
4.5. Espectros FTIR (arriba) y Raman (abajo) de la matriz de HAp ____	43
4.6. Modos vibracionales característicos del ion fosfato en la HAp ____	44
4.7. Difractogramas de los compósitos HAp/Cc sin sinterizado (izq.) y con sinterizado (der.) con a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30% y e) 40% de refuerzo _____	45
4.8. Curva tensión vs deformación de la probeta de compuesto HAp40%Cc _____	46
4.9. Parámetros mecánicos de los compósitos HAp/Cc en función del refuerzo. El gráfico insertado presenta los datos en escala logarítmica	46
4.10. Micrografía MEB de la superficie de la matriz de HAp. Se observa la porosidad del material _____	47
4.11. Comparación de los parámetros mecánicos de compósitos HAp/Cc con refuerzo cuasicristalino sin nanoestructurar ( $D_0$ ) y nanoestructurado ( $D_1$ ) _____	48
4.12. Difractograma de la matriz de Al _____	49
4.13. Difractogramas de los compósitos Al/Cc con en el eje vertical en escala logarítmica con a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30% y e) 40% de refuerzo _____	50
4.14. Micrografías ópticas de los compósitos Al/Cc con a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30% y e) 40% de refuerzo _____	51
4.15. Dureza Vickers de los compósitos Al/Cc en función del refuerzo	52
4.16. Curvas de isoesfuerzo e isodeformación para compósitos Al/Cc y los valores obtenidos en la presente tesis _____	53
4.17. Comparación de la dureza Vickers de compósitos Al/Cc con refuerzo cuasicristalino sin nanoestructurar ( $D_0$ ) y nanoestructurado ( $D_1$ ) para probetas a) sin sinterizar y b) con sinterizado _____	53

A.1. Arriba: Diagrama temperatura vs tiempo con las condiciones de tratamiento térmico empleadas. Abajo: Distribución de las muestras de esta serie en las cápsulas de cuarzo _____	61
A.2. Difractograma de la muestra “corazas” con los picos de la fase identificada _____	63
A.3. Difractograma de la muestra J1 con los picos de la fase identificada _____	64
A.4. Difractograma de la muestra J3 con los picos de la fase identificada _____	65
A.5. Difractograma de la muestra J5 con los picos de la fase identificada _____	66
A.6. Difractograma de la muestra J15 con los picos de las fases identificadas _____	67
A.7. Difractograma de la muestra J17 con los picos de la fase identificada _____	68
A.8. Difractograma de la muestra J19 con los picos de la fase identificada _____	69
B.1. Comparación de los valores de dureza en escala Brinell (HB) y en escala Vickers (HV). La línea roja representa una recta de pendiente 1 que pasa por el origen _____	71
B.2. Esquema de la comparación entre las huellas de indentación de los ensayos de dureza Brinell y Vickers para hallar el ángulo del vértice del indentador piramidal _____	72
B.3. Vista lateral de la impronta dejada por el indentador piramidal ____	73





## RESUMEN

En esta tesis se presenta un estudio de la resistencia mecánica de dos tipos de compuesto de matrices: (i) matriz cerámica de hidroxiapatita (HAp) y (ii) matriz metálica de aluminio (Al), reforzados con la aleación cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  (Cc). La síntesis de la matriz de HAp se realizó por coprecipitación química; mientras que la matriz de aluminio fue adquirida comercialmente. La síntesis del cuasicristal (Cc) se realizó por la técnica de horno de arco con un posterior tratamiento térmico.

La caracterización estructural y química de las muestras se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman por transformada de Fourier. El estudio de las propiedades mecánicas se realizó mediante ensayos de dureza Vickers y ensayos de compresión.

Los resultados de los análisis corroboraron la alta calidad estructural y química obtenida en la síntesis de HAp y  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , obteniéndose compuestos cristalinos monofásicos. Asimismo, los ensayos mecánicos mostraron incremento en la resistencia de ambos compósitos al aumentar el refuerzo cuasicristalino. Los compósitos HAp/Cc mejoraron su límite elástico y módulo de Young en ~42% y ~20%, respectivamente, al añadir apenas 10% de refuerzo; mientras que los compósitos Al/Cc mejoraron su dureza Vickers en ~13% con también apenas 10% de refuerzo.

Se propone este método de preparación de compósitos como alternativa de bajo costo y alta eficiencia para aplicaciones biomédicas e industriales con alta potencialidad de escalabilidad, siendo clave para la solución de problemas en la ciencia e ingeniería de materiales.



## ABSTRACT

In this thesis a study of the mechanical resistance of two types of matrix composites is presented: (i) hydroxyapatite ceramic matrix (HAp) and (ii) aluminum metallic matrix (Al), reinforced with the quasicrystalline alloy  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  (Cc). The synthesis of the HAp matrix was carried out by chemical coprecipitation; whereas, the aluminum matrix was acquired commercially. The synthesis of the quasicrystal (Cc) was performed by the arc furnace technique with a subsequent thermal treatment.

The structural and chemical characterization of the samples was carried out using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman). The study of the mechanical properties was carried out by Vickers hardness tests and compression tests.

The results of the analyzes corroborated the high structural and chemical quality obtained in the synthesis of HAp and  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , obtaining monophasic crystalline compounds. Likewise, the mechanical tests showed an increase in the resistance of both composites by increasing the quasicrystalline reinforcement. The HAp/Cc composites improved their yield stress and Young's modulus by ~42% and ~20%, respectively, by adding only 10% reinforcement; while Al/Cc composites improved their hardness Vickers by ~13% with also just 10% reinforcement.

This method of preparation of composites is proposed as an alternative of low cost and high efficiency for biomedical and industrial applications with high

scalability potential, being key for the solution of problems in the science and engineering of materials.





## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

En ciencia de materiales, podemos definir a los materiales compuestos o compósitos como aquellos que están constituidos por dos o más componentes diferenciables y separables mecánicamente que, en conjunto, aportan propiedades mejoradas en comparación a las de dichos componentes por separado. Es común diferenciar entre los componentes a una matriz y un refuerzo. La matriz es la que se encuentra en mayor abundancia y de quien se busca mejorar las propiedades físicas, mientras que el refuerzo es el de menor cantidad y de propiedades físicas mucho mejores, pero que no es posible utilizar por separado debido a su alto costo de fabricación al escalarlo. Además, es posible clasificar un tercer componente, que no puede ser apreciado fácilmente, el cual se conoce como la interfase, la cual aporta las propiedades adicionales al compósito [1]. Los compósitos figuran como una alternativa para la mejora de propiedades específicas de matrices comúnmente usadas en los diferentes campos de la industria, pues permiten darle un valor agregado a la matriz sin perder las propiedades esenciales de ésta.

En la industria de la biomedicina, el material con mayor potencial es la hidroxiapatita debido a que representa el 70 % del material inorgánico de los huesos y dientes. Lamentablemente, su alta fragilidad impide que sea más explotado y, por ello, se busca controlar dicha propiedad a través de dopajes,

control del tamaño de grano o utilizarlo como recubrimiento sobre piezas metálicas y servir como soporte para nuevo tejido óseo [2].

Por otro lado, el aluminio es un metal con mucha presencia en materiales de uso en las industrias automotriz, construcción, etc. con interesantes propiedades como su baja densidad y buena resistencia a la corrosión [3]. Sin embargo, su alta ductilidad y baja dureza no permite que sea más versátil en sus aplicaciones, optándose por su uso de forma combinada y/o fundida con otros metales para formar diferentes tipos de aleaciones como los aceros.

Ante esto, diversos materiales han sido estudiados en el transcurrir de los años, tales como los materiales de baja dimensionalidad (*quantum dots*, nanopartículas, materiales 2D, películas delgadas, etc) por servir como alternativa para su uso específico en estas dos grandes industrias. Entre ellos, los cuasicristales (descubiertos en el año 1982 por Dan Shechtman) [4] se perfilan como materiales con gran potencialidad debido a que su estructura atómica aperiódica origina propiedades físicas atípicas que podemos controlar. Un tipo de estos sistemas, particularmente el sistema  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , viene siendo investigado hace algunos años encontrándose, por ejemplo, que presenta una alta resistencia mecánica y una baja conductividad eléctrica, a pesar de ser formado por metales que presentan un comportamiento distinto. La síntesis de este interesante material ha sido reportada por M. Pillaca [5] como termodinámicamente estable, por lo que el reto consiste en poder usarlo en las industrias anteriormente mencionadas. Vale la pena mencionar que la mayor desventaja de este tipo de cuasicristal es que requiere de un sofisticado tratamiento post-síntesis para poder ser usado a gran escala y formar piezas manejables (sinterizado a altas presiones), lo que dificulta su aplicación. Es por este motivo que los cuasicristales Al-Cu-Fe son idóneos para usarse como refuerzo (en bajas concentraciones) de otras matrices y formar compósitos, ya sea en matrices cerámicas como la hidroxiapatita, o en matriz metálica como el aluminio.

Por todo lo anterior expuesto, la presente tesis busca estudiar las propiedades mecánicas de compósitos de dos tipos de matrices, unos de hidroxiapatita y otros de aluminio, reforzados con cuasicristal Al-Cu-Fe en diferentes

concentraciones y diferentes tamaños de grano mediante la técnica de metalurgia de polvos, como propuesta de potenciales materiales para aplicaciones tecnológicas en la industria metalmecánica y la biomedicina.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: el Capítulo 2 aborda una revisión sobre los materiales compósitos, definiéndolos y enfocándose en aquellos de matriz cerámica y matriz metálica, para luego describir a los cuasicristales. El Capítulo 3 detalla el procedimiento experimental seguido para la síntesis de todos los compuestos involucrados en este trabajo, así como las técnicas de caracterización utilizadas para describir el comportamiento de dichos materiales. En el Capítulo 4 se muestran los resultados de los análisis, así como la discusión de los mismos, para luego llegar a las conclusiones que son expuestas en el Capítulo 5 junto a algunas perspectivas. Finalmente, son incluidos algunos apéndices para complementar algunos términos y conceptos mencionados durante la tesis, así como detalles técnicos de los procedimientos seguidos en este trabajo.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES COMPÓSITOS

La definición de compósitos no está aun ampliamente aceptada, pues los autores discrepan sobre el alcance que pueda tener dicha definición dependiendo del contexto en la que se formule. Un material compuesto es aquel que se constituye de dos o más partes, lo cual deja ambiguo a qué nivel se refiere [6]. En escalas atómicas pueden ser considerados como compósitos aquellos materiales que no sean químicamente puros, como es el caso de las aleaciones o los polímeros, por estar formados por agrupamientos atómicos diferentes. Por otro lado, en escalas microscópicas podemos considerar a algunas mezclas de aleaciones o compuestos inorgánicos como compósitos, pues contienen más de una fase. Ya en escalas macroscópicas encontramos materiales como los plásticos reforzados con fibras, paneles de multicapas o mezclas de concreto, donde fácilmente podemos reconocer los componentes, por ejemplo, mediante el uso de un microscopio óptico [7].

Como se aprecia, dependiendo del punto de vista que se tenga se definirán a los materiales compuestos o compósitos. Es así que en la presente tesis se abordará el enfoque macroscópico (aproximadamente  $10^{-2}$  cm) en el que los constituyentes son diferenciables en el límite óptico, y se definirá a estos materiales de la siguiente manera:

*“Los materiales compósitos de microestructura granular son mezclas formadas por dos o más constituyentes a escala macroscópica, combinados*

*física o químicamente con el objetivo de obtener propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y/o eléctricas específicas para un determinado fin”.*

Con la definición clara del término compuesto, se distinguirá entre sus componentes a una matriz, uno o más refuerzos y la interfase. La matriz es el soporte del material, pues de ésta se parte para mejorar sus propiedades y es la que se encuentra en mayor abundancia. El siguiente componente es el refuerzo, el cual es un material escogido por sus buenas características específicas, pero poco uso como una pieza individual, esto debido a factores como su alto costo de fabricación, proceso muy complicado de síntesis y poca practicidad a la escalabilidad. El tercer componente, de orden nanométrico, es la interfase, la cual se asume teóricamente como una zona intermedia entre matriz y refuerzo, sirviendo de ligando entre ellos bajo un mecanismo de adhesión y teniendo propiedades únicas. Los mecanismos de adhesión por el cual se forma la interfase son la adsorción y humectación (entendidas mediante las ecuaciones de Dupré y Young), la interdifusión (llamada también autoadhesión, depende del enmarañamiento entre átomos y su capacidad para penetrar en la estructura de otro material), la atracción electrostática (producida entre superficies de contacto que cuentan con cargas netas opuestas), el enlace químico (en el que la fuerza de la unión matriz-refuerzo depende del tipo y número de enlaces químicos entre las superficies y del equilibrio dinámico activo térmicamente), y la adhesión mecánica (que depende de la rugosidad y encaje entre las superficies) [8].

Debido a la gran versatilidad de los materiales compósitos, es difícil también clasificarlos bajo un mismo criterio, por lo que se suelen agrupar por determinadas características. Entre las más comunes se tienen:

Según la matriz usada:

- a) MMCs (Metal-matrix composites): Compuestos que tienen como matriz a un metal o una aleación. Se incluyen en esta clasificación a los aceros normados.
- b) CMCs (Ceramic-matrix composites): Compuestos que cuentan con una matriz cerámica, como es el caso del concreto.

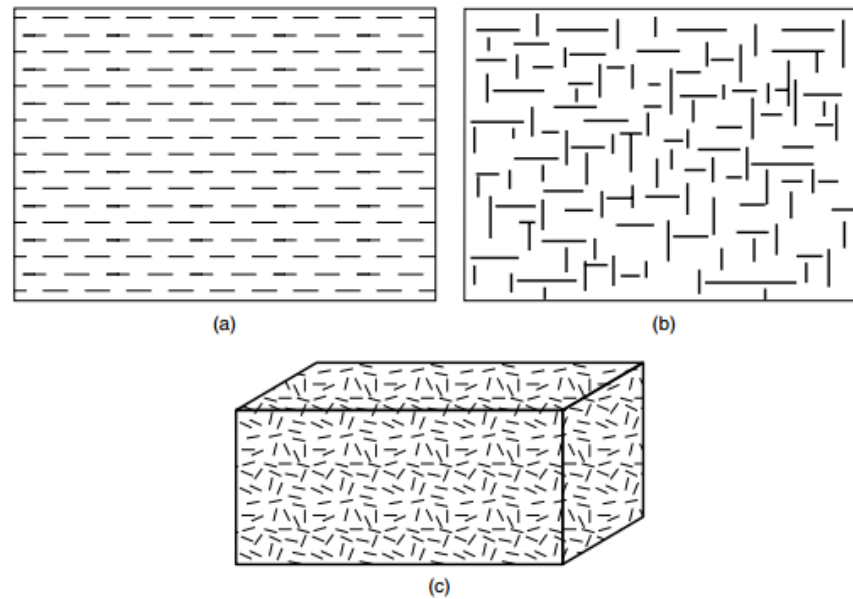
- c) PMCs (Polymer-matrix composites): Compuestos cuya matriz es un polímero y que generalmente son usados por su flexibilidad y alta resistencia a la tensión.

Según la forma del refuerzo:

- a) Compósito de fibras: Aquellos que contienen refuerzo en forma de fibra (partícula de longitud mayor a 100  $\mu\text{m}$  y grosor de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ ). Estas fibras pueden estar orientadas en una, dos o tres direcciones, según el método de preparación utilizado.
- b) Compósito particulado: El refuerzo de estos materiales son micropartículas esféricas las cuales pueden estar altamente dispersadas o aglomeradas.
- c) Compósito laminar: Estos particulares compósitos alternan capas de matriz y refuerzo variando el grosor de cada uno de ellos. Los paneles sándwich de madera y los sistemas multicapas (*thin films*) son claros ejemplos de ellos.
- d) Compósito de hojuelas: Los refuerzos de hojuelas son partículas similares a las fibras con la característica de ser planos y alinearse mayoritariamente en una dirección, otorgando al compósito propiedades anisotrópicas.
- e) Compósito relleno: Este tipo de compósito contiene una matriz altamente porosa la cual posteriormente es rellenada con el refuerzo mediante técnicas como la infiltración química. Como matrices se suelen usar zeolitas o carbón activado.

Aprovechando la infinidad de combinaciones que se pueden obtener de compósitos, éstos se han desarrollado en diferentes industrias, perfilándose como una buena opción de bajo costo y alta efectividad.





**Figura 2.1.** Compósitos de fibras orientados en a) 1D, b) 2D y c) 3D. Imagen adaptada de la referencia [7].

**Cuadro 2.1.** Principales aplicaciones de los materiales compósitos. Datos tomados de las referencias [8] [9].

Industria	Ejemplos
Aeronáutica	Alas, fuselajes, trenes de aterrizaje, palas de helicóptero.
Automovilística	Piezas de carrocería, alojamiento de faros, parrillas, parachoques, ballestas, bastidores de asientos.
Náutica	Cascos, cubiertas, mástiles.
Química	Recipientes, utensilios anticorrosivos.
Tecnológica	Reservorios de hidrógeno
Deportiva	Cañas de pescar, palos de golf, piscinas esquís, canoas, balones.
Eléctrica	Paneles, aislantes, cables híbridos.
Mobiliaria	Estanterías, armazones, sillas, mesas.

Respecto a las propiedades mecánicas del material compuesto en comparación a sus elementos constituyentes, existen dos enfoques del efecto de combinación, conocidos como ecuaciones de la *regla de las mezclas* [10]:

a) Condiciones de isodeformación: Es aquella que considera que la ligadura entre matriz y refuerzo se mantiene intacta mientras se somete al compuesto al esfuerzo. La ecuación que la domina es:

$$E = E_m f_m + E_r f_r \quad (2.1)$$

donde  $E_m$  y  $E_r$  son los módulos de elasticidad de la matriz y del refuerzo, respectivamente. Además, las fracciones (o participaciones) másicas o volumétricas cumplen que  $f_m + f_r = 1$ .

b) Condiciones de isoesfuerzo: Se produce cuando el esfuerzo suministrado al material es perpendicular a la interfase matriz-refuerzo. La ecuación que rige en este caso está dada por:

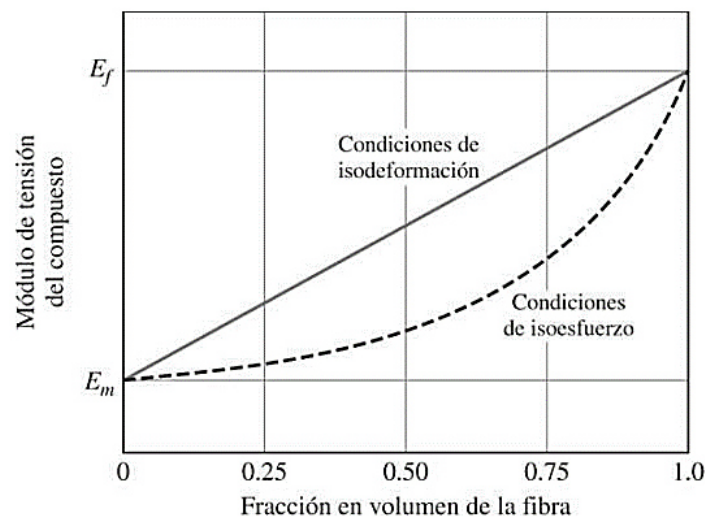
$$\frac{1}{E} = \frac{f_m}{E_m} + \frac{f_r}{E_r} \quad (2.2)$$

donde  $E_m$  y  $E_r$  son los módulos de elasticidad de la matriz y del refuerzo, respectivamente. Además, las fracciones (o participaciones) másicas o volumétricas cumplen que  $f_m + f_r = 1$ .

El módulo de elasticidad o módulo de Young resultante tendrá como límites inferior y superior a estos dos regímenes, y la curva real dependerá de la distribución que tenga el refuerzo y la forma de éstos. Otra forma de abordar la física de las propiedades mecánicas de los compósitos es mediante la simulación computacional [11] teniendo en cuenta las dimensiones de la celda unidad matriz-refuerzo [12], las ecuaciones que se resolverán [13] [14], y la escala en la que se trabajarán estos métodos [15].

Ya entrando en detalle a lo concerniente a este trabajo, a continuación, se detallarán los materiales que se estudiarán en la presente tesis, abordando las propiedades de los CMCs y los MMCs, y luego enfocándose en las matrices de hidroxiapatita y aluminio, especificando sus propiedades y aplicaciones. Finalmente, se comentarán algunos refuerzos comúnmente

usados, así como el refuerzo de cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , el cual se presenta como material novedoso y potencial.



**Figura 2.2.** Curvas del módulo de Young para condiciones de isodeformación e isoesfuerzo en función de la cantidad de refuerzo en un material compuesto. Imagen adaptada de la referencia [6].

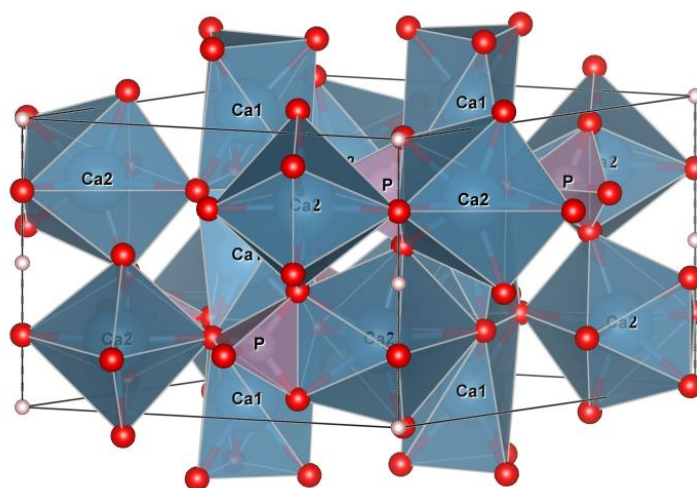
### 2.1. Compósito de matriz cerámica (Ceramic-matrix composites, CMCs)

Los compósitos de matriz cerámica, como se mencionó anteriormente, son aquellos en los cuales la matriz de naturaleza cerámica se refuerza con partículas o fibras para obtener un nuevo material con características novedosas en las cuales destacan el incremento de la tenacidad y su resistencia a bajas temperaturas (a altas temperaturas ya desarrollan un excelente comportamiento mecánico). Entre las matrices más comúnmente usadas para este tipo de materiales se encuentran la wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) [16], carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) [17], óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [18] e hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ). Estos materiales suelen aplicarse a productos que trabajan a altas temperaturas en la industria aeroespacial [19] o en la biomedicina como cementos. Es común ver que se preparen por molienda mecánica [20] o en forma de películas delgadas [21], así como se modelen computacionalmente piezas hechas con estos materiales [22].

#### Hidroxiapatita (HAp)

Es un cerámico basado en fosfato de calcio que conforma la parte inorgánica de los huesos (aproximadamente entre 60 - 70 %) mientras

que la otra parte la constituyen proteínas, colágeno y lípidos [23]. La molécula de HAp está dada por la fórmula química  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$ , la cual es común representada de la forma  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$  para denotar que la unidad cristalográfica está formada por dos moléculas. Estructuralmente la HAp tiene una simetría hexagonal con grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$ , parámetros de red  $a = 9.43 \text{ \AA}$  y  $c = 6.89 \text{ \AA}$ , en la que destacan arreglos de tetraedros de  $\text{PO}_4$  rodeados de iones de Ca, que a su vez forman triángulos alrededor de átomos de O. Esta estructura formada a lo largo del eje c justifica la orientación preferencial propia de este material alrededor de la dirección  $(00l)$  observada por difracción de rayos X y microscopía electrónica. Otro aspecto que hace a la HAp un material muy interesante es su capacidad de sustituir iones en su estructura por elementos dopantes como Si, F, Mg, Cl, Zn,  $\text{CO}_3^{2-}$  entre otros, lo que la hace aún más afín a los organismos vivos y más parecida a la composición de la apatita biológica presente en nuestros huesos y dientes, los cuales tienen una composición no-estequiométrica de la forma  $\text{Ca}_{8.3}^*_{0.7}(\text{PO}_4)_{4.3}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1.7}(2\text{OH}, \text{CO}_3)_{0.15}^*_{1.7}$  donde \* representa una vacancia [24].



**Figura 2.3.** Estructura de la hidroxiapatita (HAp).

Por otro lado, la HAp tiene algunas limitantes en su uso que significan un desafío para la ciencia de materiales. Algunas de estas limitantes son:

1. Bajo grado de degradación: Al estar en un entorno fisiológico, la HAp es difícilmente reabsorbida por ser insoluble en medios básicos, siendo un problema que puede generar el rechazo del organismo. Para afrontar esta situación, se opta por mezclar la HAp con otros cerámicos o sales como  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ , silicatos, etc., que le brindan una velocidad de degradación mayor. Otro método optativo es realizar los reemplazos iónicos o dopajes que cumplen la misma función.
2. Baja osteoinductividad: A pesar que la HAp presente en nuestro organismo es un buen osteoconductor con alta biocompatibilidad, las HAp sintéticas no alcanzan el mismo grado de bioactividad y osteoinductividad, siendo insuficientes para la estimulación de la formación de nuevo tejido óseo.

Ante estas dificultades, algunos fabricantes ofrecen alternativas de HAp a partir de huesos de animales como material para xenoinjertos. Entre los principales productos se encuentran:



**Figura 2.4.** Cerabone®. Imagen adaptada de la referencia [25].

- a) Bio-Oss®: Producto de la firma Geistlich Biomaterials®, es una HAp de origen bovino que es procesada a bajas temperaturas y un posterior tratamiento con NaOH. Estrictamente este producto

es un hidroxicarbonato apatita y está dirigido para su uso en aplicaciones dentales [26].



**Figura 2.5.** Bio-Oss®. Imagen adaptada de la referencia [26].

- b) Endobon®: La marca Zimmer Biomet® que lo distribuye, lo presenta como tejido óseo de origen bovino que es tratado a altas temperaturas con dos tratamientos térmicos (a 900 °C y 1200 °C) y es destinado para usarse como relleno en prótesis de rodillas, talón o muñecas, con una alta capacidad de osteoregeneración [27].



**Figura 2.6.** Endobon®. Imagen adaptada de la referencia [27].

- c) Cerabone®: Botiss Biomaterials® es la empresa que comercializa este producto, el cual también es de origen bovino previamente tratado a 1200 °C. Es usualmente utilizado en aplicaciones odontológicas, con menor osteoregeneración que una HAp sintética, pero con mayor solubilidad en medios orgánicos [25].

- d) PepGen P-15®: Este producto es un xenoinjerto procesado a 1100 °C con adición de moléculas de colágeno Tipo I pentadecapéptido como recubrimiento, lo que le da mayor capacidad de interactuar con el organismo humano para la creación de osteoblastos. La compañía fabricante es la americana Dentsply® [28].



**Figura 2.7.** PepGen P-15®. Imagen adaptada de la referencia [28].

## **2.2. Compósito de matriz metálica (*Metal-matrix composites*, MMCs)**

Unos de los materiales más usados en la industria metalmecánica son los compósitos de matriz metálica, quienes se basan en metales de relativo bajo costo que son usados como matriz con refuerzos de fibras de diferentes morfologías, como particulados o formas complejas [29]. Incluso, para predecir las condiciones óptimas de síntesis de éstos compósitos existen en la literatura diversos estudios teóricos y simulaciones de las propiedades mecánicas de dichos materiales [30] [31], así como estudios dedicados a los fenómenos que ocurren en la interfaz matriz-refuerzo, tan importantes para los MMCs [32].

### **Aluminio (Al)**

El aluminio es un elemento metálico, el tercero más abundante sobre la Tierra, que ha revolucionado la industria a partir del siglo XIX con la

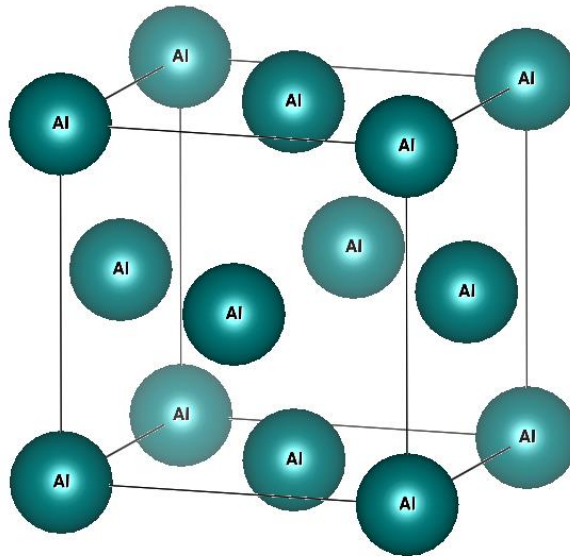
Revolución Industrial. Sus propiedades, como su alta conductividad calorífica y eléctrica o baja densidad, lo hacen un metal con un ancho abanico de aplicaciones (industrias metalúrgicas, electrónicas, alimentarias, etc.) [3]. Una de estas propiedades es su alta ductilidad, lo que lo convierte en principal candidato para la fabricación de estructuras metálicas, así como envases de bebidas o alimentos [33].



**Figura 2.8.** Roca de bauxita, mineral del que se extrae el aluminio. Imagen adaptada de la referencia [34].

Sin embargo, su mayor ventaja es quizás a la vez su mayor desventaja, ya que la ductilidad (indicio de alta elasticidad) del aluminio lo imposibilita de usarse como soporte rígido a altas cargas. Es por ello que el aluminio se funde con otros elementos para obtener materiales con propiedades interesantes. Otro camino es la formación de compósitos, los cuales son versátiles para diferentes tipos de aplicaciones [35] [36] [37] [38] [39] [40] [41]. Varios son los autores que han reportado estudios de simulación numérica de propiedades mecánicas de compósitos de matriz de aluminio [42] [43], así como estudios de la dinámica de interfaces matriz-refuerzo y la formación de zonas mixtas debido a la activación térmica [44].



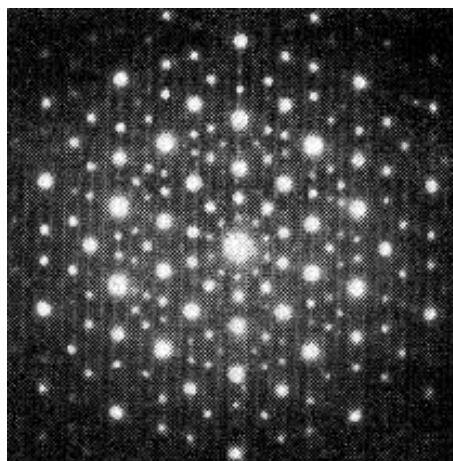


**Figura 2.9.** Estructura del aluminio (Al).

Recientes estudios experimentales muestran el uso de aluminio como matriz de compósitos con refuerzo cuasicristalino [45], así como trabajos teóricos-experimentales [46] [47]. Algunos utilizan diferentes técnicas de preparación, como son la molienda mecánica [48] [49], endurecimiento por precipitación [50], gas de polvos atomizados [51] u horno de inducción [52] [53] [54].

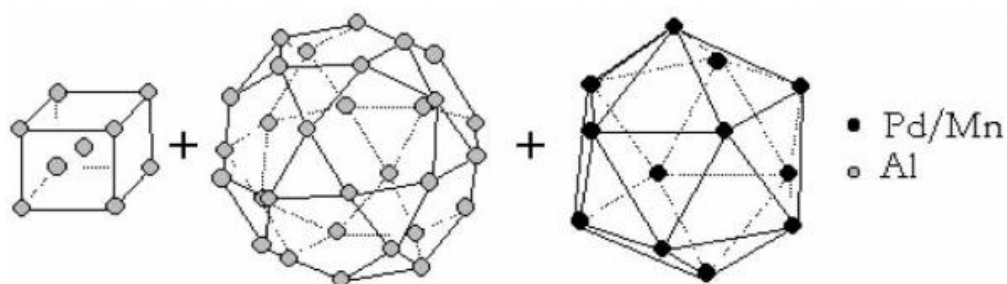
### **2.3. Refuerzo cuasicristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$**

Los cuasicristales son materiales ordenados que no presentan orden periódico en su estructura atómica pero sí simetrías rotacionales prohibidas por la cristalografía tradicional, esto es, tienen orden estructural aperiódico. Este tipo de materiales se pueden suponer como arreglos estructurales intermedios entre los materiales cristalinos y los amorfos. Precisamente debido a ellos, la *International Union of Crystallography* (IUCr) en 1992 modifica su definición de cristal como “todo material sólido que exhibe un espectro de difracción discreto” [55].



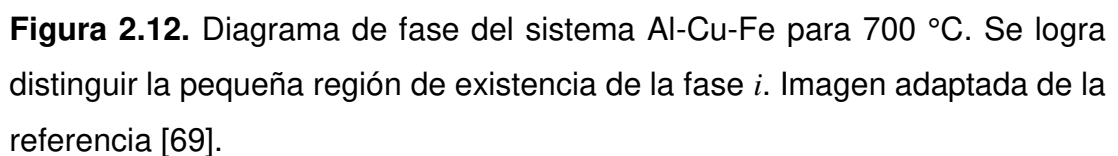
**Figura 2.10.** Patrón de difracción de electrones de un material cuasicristalino con simetría icosaedral. Se observan *spots* que forman pentágonos. Imagen adaptada de la referencia [4].

El primer cuasicristal descubierto por el científico israelí Daniel Schechtman en 1984 [4] fue la aleación  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ , lo que le valió el Premio Nobel de Química en el 2011 [56]. Desde entonces, muchos han sido los autores que han investigado sobre estos materiales atípicos debido a sus excepcionales propiedades, como su bajo coeficiente de fricción [57] y alta dureza [58], ideales para aplicaciones tribológicas por su resistencia al desgaste [59].

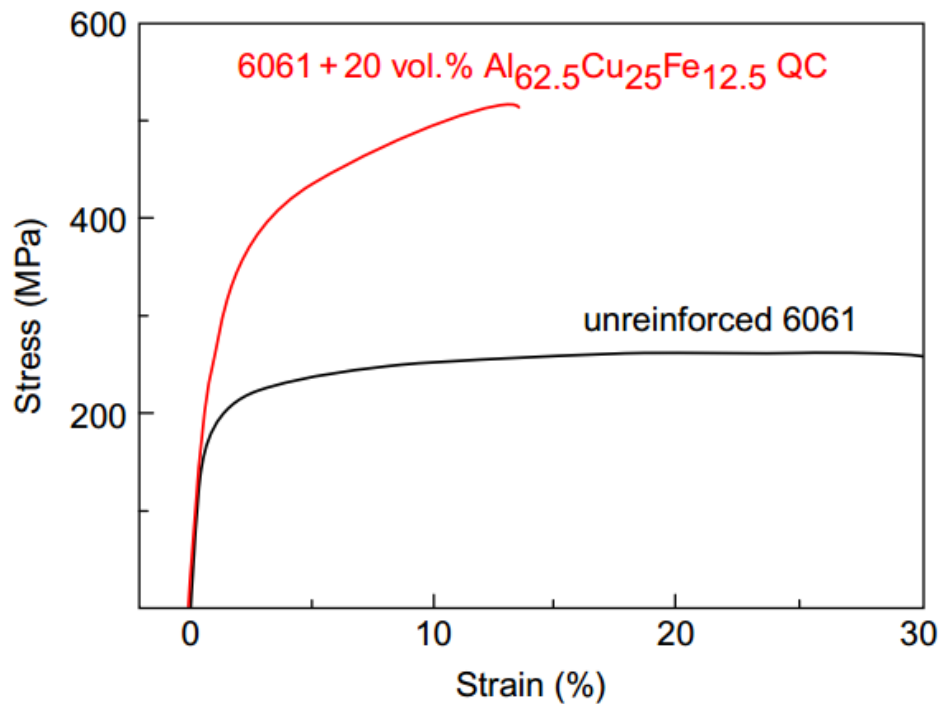


**Figura 2.11.** Clústeres básicos del cuasicristal icosaedral Al-Pd-Mn. Imagen adaptada de la referencia [60].

Se han encontrado diferentes tipos de cuasicristales, tales como Al-Mn-Si [61], Al-Cu-Li [62], Al-Pd-Mn [63], Ti-Fe [64], Nb-Fe [65], entre otros. Uno de ellos es el sistema cuasicristalino de simetría icosaedral Al-Cu-Fe descubierto por Tsai en 1987 [66] [67] que resultó ser de alta estabilidad térmica a pesar de tener una región de existencia en su diagrama de fase muy pequeña [68]. Es



Este cuasicristal muestra propiedades mecánicas interesantes, siendo mejores comparadas a sus contrapartes cristalinas [71]. Es por ello que se utiliza como refuerzo de materiales compuestos, tanto como recubrimiento de superficies [72] así como inmerso en matrices. Los compósitos más estudiados son los de matriz polimérica [73] [74] [75] [76], mostrando inclusive biocompatibilidad, y los de matriz metálica [77] por diferentes rutas de preparación siendo la de metalurgia de polvos la más barata y sencilla de seguir.



**Figura 2.13.** Curvas de compresión tensión vs deformación para la aleación de aluminio 6061 (negro) y para el compuesto con refuerzo de 20% de cuasicristal Al<sub>62.5</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12.5</sub> (rojo). Imagen adaptada de la referencia [77].

Como se pudo apreciar, en este capítulo se abordaron de manera conceptual los materiales que serán trabajados en esta tesis, destacando sus principales propiedades y aplicaciones. Sin embargo, la síntesis de dichos materiales puede ser complicada por lo que es necesario seguir una metodología bien establecida para obtener materiales de alta calidad. Este procedimiento experimental será detallado en el siguiente capítulo.

## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se abordará el procedimiento experimental, el cual se dividirá en la síntesis de las muestras y en la caracterización de las mismas, detallando los pasos seguidos en la preparación de estos materiales.

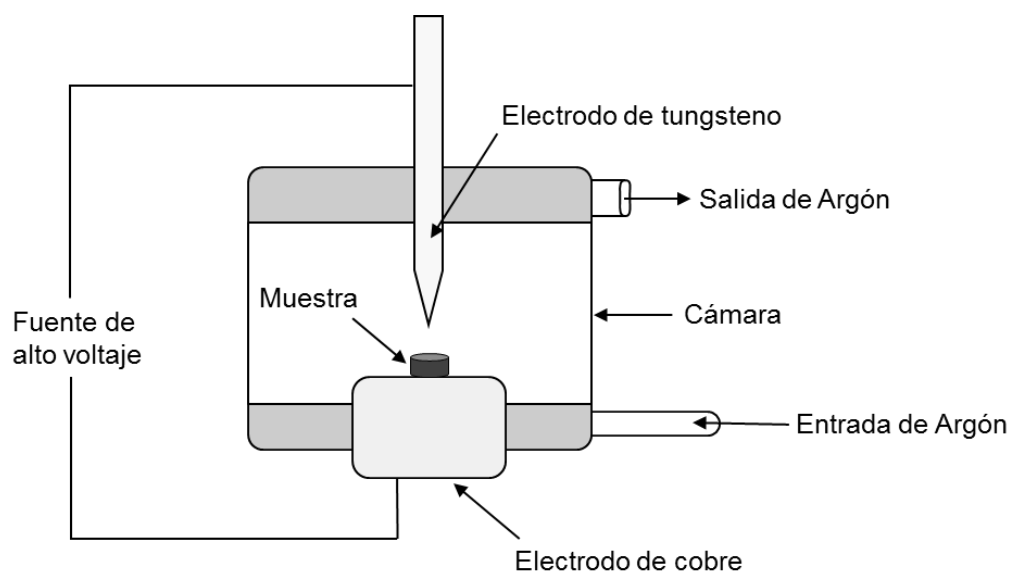
#### **3.1 Síntesis de las muestras**

A continuación, se describe el procedimiento de síntesis de los compósitos, desde el refuerzo de cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  (científicamente relevante) hasta las matrices (industrialmente importantes) y el propio compósito.

##### **3.1.1 Refuerzo de cuasicristal**

La aleación cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  fue sintetizada usando la técnica de horno de arco con un posterior tratamiento térmico.

La técnica de horno de arco consiste en utilizar un sistema controlado para fundir los elementos precursores dentro de una cámara inerte por medio de un arco voltaico, producido por la alta tensión entre dos electrodos, uno de tungsteno (punta en la parte superior) y otro de cobre (banco inferior). La temperatura alcanzada mediante este proceso es de 3000 °C aproximadamente. En la Figura 3.1 se señalan las partes que constituyen este equipo (electrodos, cámara, sistema de refrigeración y fuente de alta tensión).



**Figura 3.1.** Esquema del arreglo experimental del horno de arco.

Previamente se pesaron los elementos de alta pureza Al (SIGMA-ALDRICH, alambre, 99.999 %), Cu (SIGMA-ALDRICH, alambre, 99.9 %) y Fe (SIGMA-ALDRICH, chips, 99.98 %) en la concentración estequiométrica  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , para luego prensarlos cada uno en una prensa hidráulica a 10 toneladas durante 10 minutos usando un empastillador cilíndrico de 13 mm de diámetro y formar pastillas de cada elemento. Dichas pastillas fueron llevadas a la cámara del horno de arco, la cual se mantuvo con flujo constante de argón para evitar la formación de óxidos durante el proceso de fundición. La descarga voltaica de 50 amperios fundió los materiales combinándolos y formando una muestra sólida gris en forma de esfera, como se observa en la Figura 3.2. Se repitió este proceso para fundir las muestras durante 30 segundos por lado, obteniendo muestras de un peso aproximado de 2 gramos cada una.

Una vez sintetizadas las muestras, éstas se encapsularon en tubos de cuarzo sellándolos con gas de argón dentro con la ayuda de un soplete de soldadura oxiacetilénica, y llevadas a un horno tubular para realizar un tratamiento térmico con el fin de remover fases espurias y ayudar a la cristalización del material. Las cápsulas formadas (de 15 cm aproximadamente cada una) fueron tratadas térmicamente a 800 °C durante 48 horas, habiéndose elevado la temperatura a razón de 5 °C por minuto.



**Figura 3.2.** a) Elementos precursores, b) balanza analítica, c) horno tubular, d) muestra de cuasicristal recién sintetizada y e) horno de arco.

Finalmente, las muestras sólidas fueron limadas en un banco metálico usando limas cuadradas marca PFERD, retirando primero una capa superficial de material para asegurar la homogeneidad del polvo de cuasicristal. A este refuerzo se le denominó  $D_0$ .

### 3.1.2 Nanoestructuración del refuerzo

El polvo de cuasicristal sintetizado se sometió a la técnica de molienda mecánica para reducir su tamaño de grano. Este proceso se realizó usando un molino vibratorio de alta energía, un contenedor de acero inoxidable y billas metálicas. El molino vibratorio marca SPEX modelo 8000 alcanza aproximadamente 1250 rpm, en el cual se colocó el contenedor de geometría interna esférica que contenía la muestra y las billas de acero inoxidable 440C (véase Figura 3.3). La relación en masa entre la muestra en polvo y las billas fue de 7 a 1, obteniéndose 1 gramo de muestra nanoestructurada. El proceso de nanoestructuración del cuasicristal se llevó a cabo en atmósfera inerte con gas de argón y agregando 3 gotas de etanol, para evitar la oxidación y la adhesión de la muestra, respectivamente. El proceso de molienda duró 30 minutos. A este otro refuerzo se le denominó  $D_1$ .



**Figura 3.3.** A la izquierda, esquema de la preparación del contenedor con la muestra cuasicristalina y las billas para la nanoestructuración. A la derecha, molino vibratorio SPEX 8000.

### 3.1.3 Matrices de aluminio e hidroxiapatita

La matriz de aluminio fue adquirida comercialmente a SIGMA-ALDRICH en forma de polvo, con 99.9 % de pureza inicial, no obstante, este material estuvo almacenado en condiciones no óptimas al ambiente y con humedad, lo cual generó la formación de fases espurias. Este detalle no es crítico para el presente trabajo, pues para una potencial aplicación industrial la matriz puede contener más de una fase cristalina (véase Figura 3.4).

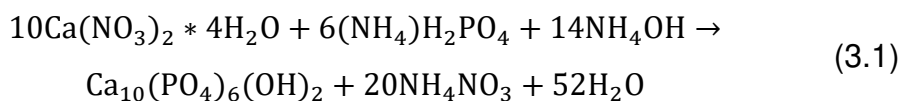


**Figura 3.4.** Polvo de aluminio usado como matriz de los compósitos.

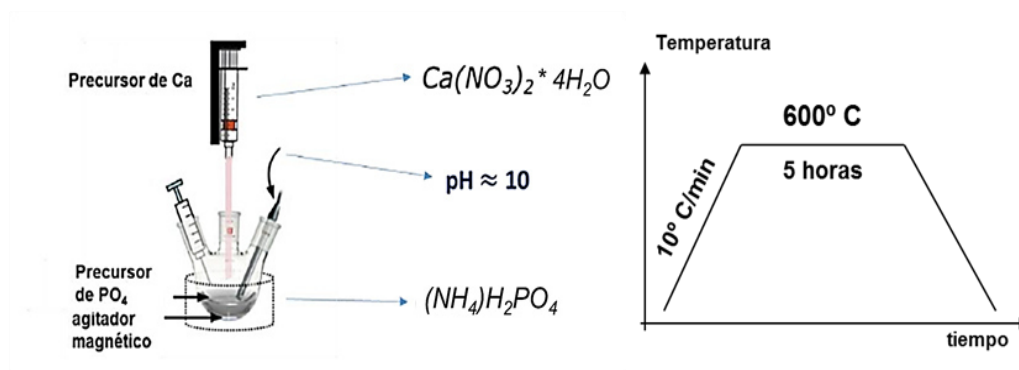
Por otro lado, la matriz de HAp ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) fue preparada mediante el método de coprecipitación química [78]. Se pesaron 23.507 gramos nitrato de calcio tetrahidratado (SIGMA-ALDRICH,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos en solución a 1 M y 6.870 gramos de fosfato de amonio dibásico (SIGMA-ALDRICH,  $\text{HPO}_4(\text{NH}_4)_2$ ) disueltos en solución a 0.48 M. Dichos reactivos se alcalinizaron hasta un pH de 10 aproximadamente usando



una solución de hidróxido de amonio (SIGMA-ALDRICH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). La ecuación química que rige este proceso es la siguiente:



Se colocó en una pera de decantación el precursor de calcio y se dejó goteando sobre un vaso de precipitados que contiene el precursor de fósforo. La solución resultante se mantuvo en agitación magnética entre 250 y 300 rpm durante 12 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó reposando el gel formado durante 48 horas para propiciar la nucleación, para finalmente lavarlo 3 veces con agua destilada y secarlo en un horno a  $150^\circ\text{C}$  por 40 minutos. La masa de HAp en polvo obtenida fue de aproximadamente 10 gramos. Esta matriz de HAp se sometió a un tratamiento térmico en un horno tubular, con el fin de estabilizar la fase y cristalizar el material, a  $600^\circ\text{C}$  durante 5 horas con rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto (véase Figura 3.5).



**Figura 3.5.** A la izquierda, método de coprecipitación química para la síntesis de HAp. A la derecha, condiciones de tratamiento térmico de dicha matriz.

### 3.1.4 Preparación de los compósitos

En la preparación de los compósitos, para cada tipo de estos se tomaron en cuenta las concentraciones 0, 10, 20, 30 y 40 %wt de refuerzo, como se indica en los Cuadros 3.1 y 3.2. El polvo de los componentes se mezcló en las mencionadas proporciones y luego se empastillaron en una prensa

hidráulica para formar probetas cilíndricas de 13 mm  $\varnothing$  ejerciendo una presión de 133 MPa durante 10 minutos.

**Cuadro 3.1.** Denominación de muestras de compósitos de matriz de aluminio.

Porcentaje de Cc		0%	10%	20%	30%	40%
Comp Al/Cc	Tamaño de grano - $D_0$					
	Serie 1	1D0-Al0Cc	1D0-Al10Cc	1D0-Al20Cc	1D0-Al30Cc	1D0-Al40Cc
	Serie 2	2D0-Al0Cc	2D0-Al10Cc	2D0-Al20Cc	2D0-Al30Cc	2D0-Al40Cc
Comp Al/nCc	Tamaño de grano - $D_1$					
	Serie 1	1D1-Al0Cc	1D1-Al10Cc	1D1-Al20Cc	1D1-Al30Cc	1D1-Al40Cc
	Serie 2	2D1-Al0Cc	2D1-Al10Cc	2D1-Al20Cc	2D1-Al30Cc	2D1-Al40Cc

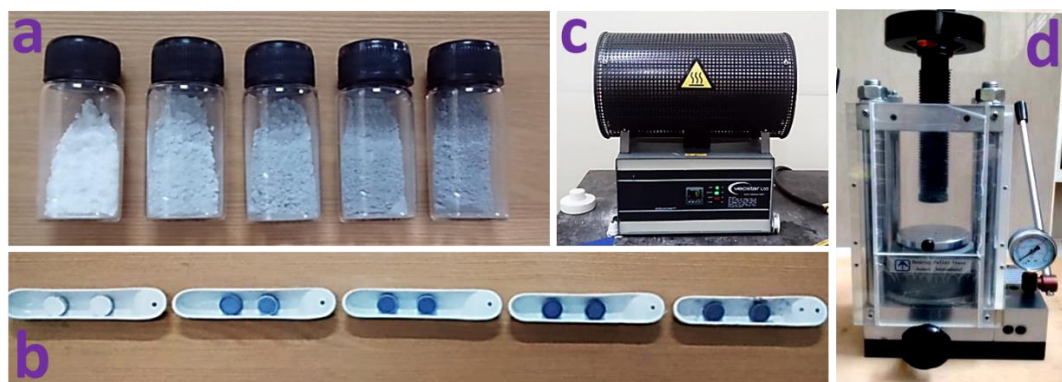
**Cuadro 3.2.** Denominación de muestras de compósitos de matriz de hidroxiapatita.

Porcentaje de Cc		0%	10%	20%	30%	40%
Comp HAp/Cc	Tamaño de grano - $D_0$					
	Serie 1	1D0-HAp0Cc	1D0-HAp10Cc	1D0-HAp20Cc	1D0-HAp30Cc	1D0-HAp40Cc
	Serie 2	2D0-HAp0Cc	2D0-HAp10Cc	2D0-HAp20Cc	2D0-HAp30Cc	2D0-HAp40Cc
Comp HAp/nCc	Tamaño de grano - $D_1$					
	Serie 1	1D1-HAp0Cc	1D1-HAp10Cc	1D1-HAp20Cc	1D1-HAp30Cc	1D1-HAp40Cc
	Serie 2	2D1-HAp0Cc	2D1-HAp10Cc	2D1-HAp20Cc	2D1-HAp30Cc	2D1-HAp40Cc

Posteriormente, en el caso de los compósitos de matriz de HAp, se sinterizaron las probetas en un horno tubular a 600 °C durante 3 horas, con una razón de calentamiento de 10 °C por minuto y con flujo constante de argón para evitar la oxidación del refuerzo en los compósitos (véase Figura 3.6).

### 3.2 Caracterización de las muestras

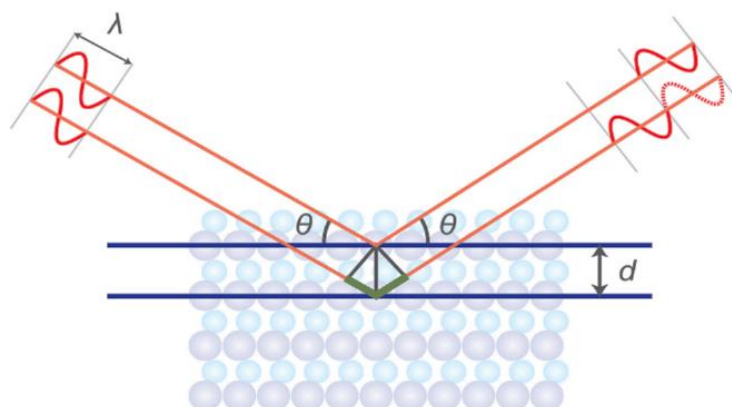
Ahora se detallan las técnicas de caracterización para las muestras sintetizadas para el estudio de las propiedades estructurales y mecánicas. Las técnicas que se usaron fueron difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía óptica (MO), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), ensayos mecánicos de dureza Vickers y compresión.



**Figura 3.6.** a) Compósitos de HAp/Cc en polvo y, b) en pastilla. c) Horno tubular donde se sinterizan las probetas, d) prensa hidráulica.

### 3.2.1. Análisis estructural: Difracción de rayos X

Para el estudio de la estructura cristalina y cuasicristalina de los materiales estudiados en esta tesis, se utilizó la técnica de difracción de rayos X como herramienta fundamental durante todo el proceso de síntesis [79].



**Figura 3.7.** Esquema que representa la condición de difracción para un material cristalino.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una técnica de análisis basada en la interferencia constructiva de haces de rayos X debido a la interacción con los átomos de un material ordenado. Como se observa en la Figura 3.7, los haces incidentes interactúan elásticamente con los átomos de la estructura distribuidos en planos periódicos, y son reflectados causando interferencias destructivas y constructivas, dependiendo la trayectoria que éstos sigan. En este último caso, la

condición de difracción se cumplirá siempre que la diferencia de caminos entre haces paralelos sea un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. A esta condición se le llama Ley de Bragg y queda expresada como:

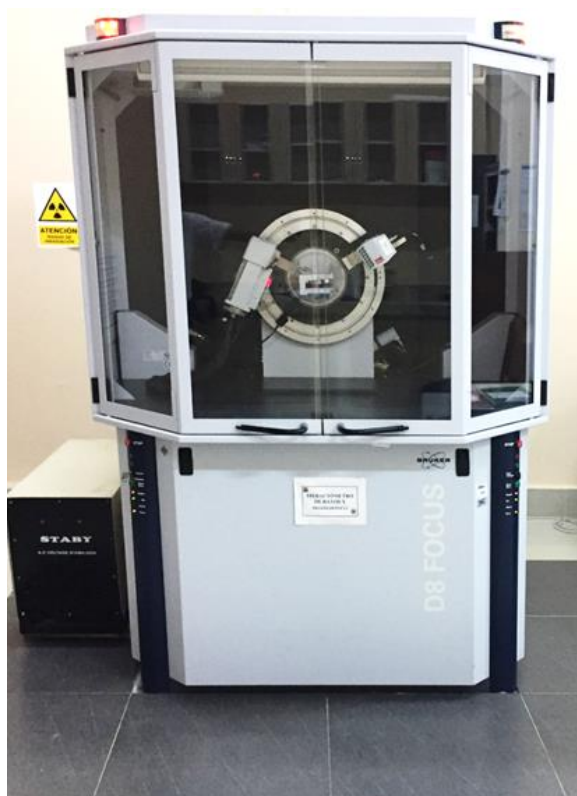
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos con índices de Miller  $hkl$  y  $n$  es el orden de difracción.

Esta técnica nos permite identificar fases cristalinas presentes en una muestra y cuantificarlas, así como brindarnos información cristalográfica de gran importancia como lo son los parámetros de red y el tamaño de grano promedio. Esto es posible obtener al procesar el difractograma experimental y realizar un ajuste a partir de un difractograma simulado; a este procedimiento se le conoce como el método Rietveld.

#### Condiciones para el presente trabajo:

Para el análisis por DRX de todas las muestras de la presente tesis se utilizó un difractómetro BRUKER AXS modelo D8 Focus del Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas (UNMSM). Dicho equipo usa la geometría Bragg-Brentano y tubo de rayos X de cobre ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) operado con una corriente de 40 mA a un voltaje de 40 kV. El detector utilizado es un dispositivo lineal PSD Lynxeye que cuenta con un filtro de absorción de níquel para suprimir la radiación  $K_{\beta}$  del tubo de cobre. Las condiciones de medida del difractómetro fueron de un rango angular de  $5^{\circ}$  a  $90^{\circ}$  en  $2\theta$  con un paso de  $0.02^{\circ}$  y un tiempo por paso de 0.5 segundos. Las muestras analizadas en polvo fueron colocadas en un portamuestras metálico de 2 mm de profundidad y las muestras analizadas en forma de probetas fueron colocadas en un portamuestras metálico de 6 mm de profundidad sostenidas con plastilina en la base.

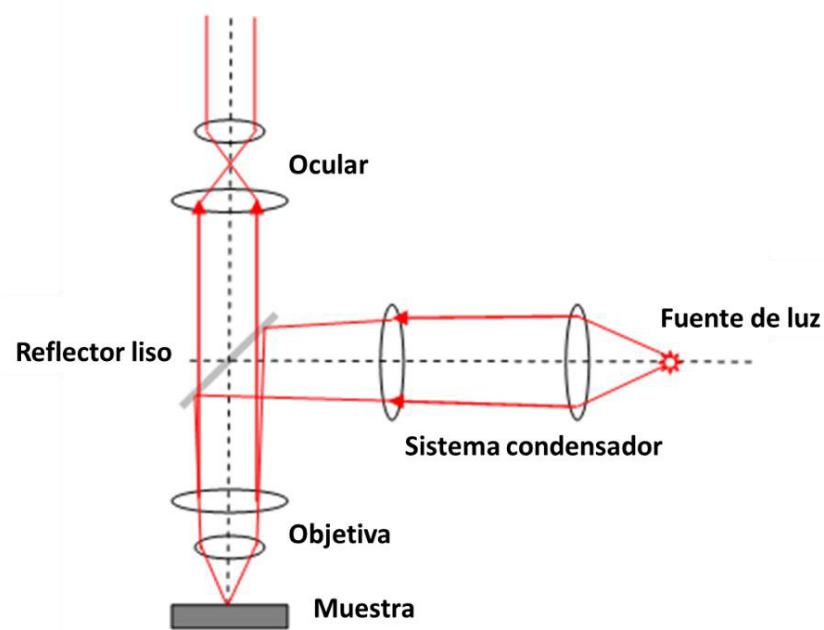


**Figura 3.8.** Difractómetro de rayos X BRUKER AXS modelo D8 Focus (UNMSM).

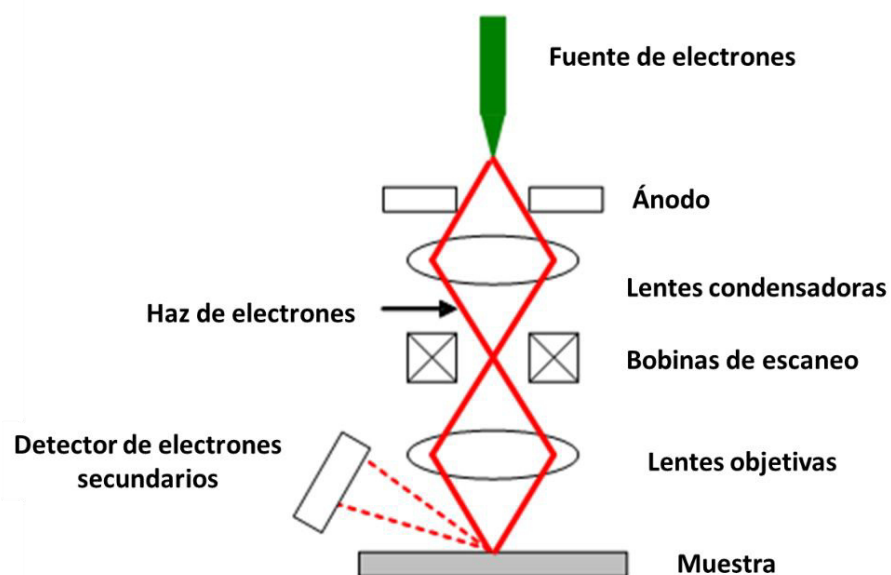
### **3.2.2. Análisis morfológico: Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido**

Con el fin de estudiar la morfología superficial de las muestras sintetizadas y posteriormente analizadas, se utilizaron las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

La microscopía óptica es una técnica sencilla y práctica para el análisis de las superficies mediante un arreglo de espejos que permiten observar con detalle imágenes aumentadas de la muestra en estudio. En particular, los microscopios metalográficos utilizan una fuente de luz reflejada para el análisis de superficies planas metálicas, enfocando la luz en forma de cono hueco sobre la muestra [80] [81].



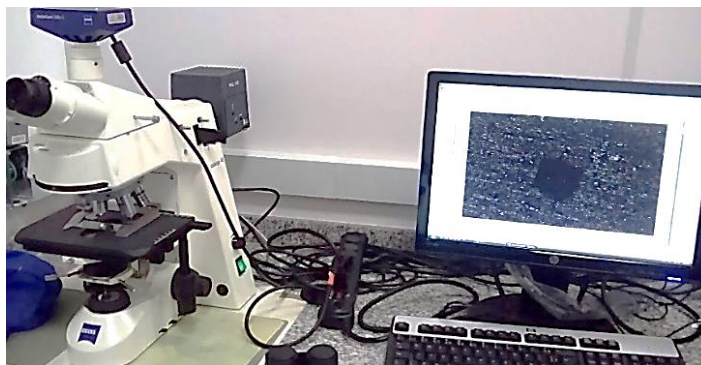
**Figura 3.9.** Esquema de un microscopio óptico de luz reflejada.



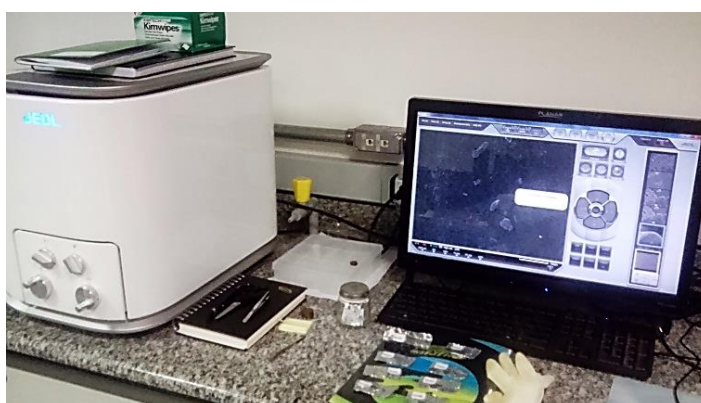
**Figura 3.10.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Así mismo, la microscopía electrónica de barrido es una técnica poderosa que nos permite observar, más allá del límite óptico, los detalles morfológicos de las muestras trabajadas. La técnica consiste en el bombardeo de un haz de electrones acelerado sobre la muestra, aprovechando que éste desprende electrones de la superficie (electrones secundarios) para mapear la morfología superficial, y que a su vez se

generan rayos X (rayos X secundarios) para realizar un análisis elemental. Además, se generan electrones Auger y electrones retrodispersados, los cuales sirven para el estudio de superficies y el análisis composicional, respectivamente [82].



**Figura 3.11.** Microscopio óptico ZEISS modelo Axioskop40 (UFABC).



**Figura 3.12.** Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JCM-6000 (UFABC).

#### Condiciones para el presente trabajo:

Para el análisis de las dimensiones de las huellas de indentación en los compósitos Al/Cc se utilizó un microscopio ZEISS modelo Axioskop40 de la Central Experimental Multiusuario (UFABC). Este microscopio usa un enfoque en campo oscuro y fuente de luz halógena de 100 W. La objetiva usada para la observación de la huella fue la de 40x y el software en el que se procesaron las imágenes fue AxioVision.

Para el análisis de la morfología de los materiales sintetizados se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JCM-6000 del Laboratorio de Física II (UFABC). El haz de electrones fue acelerado con

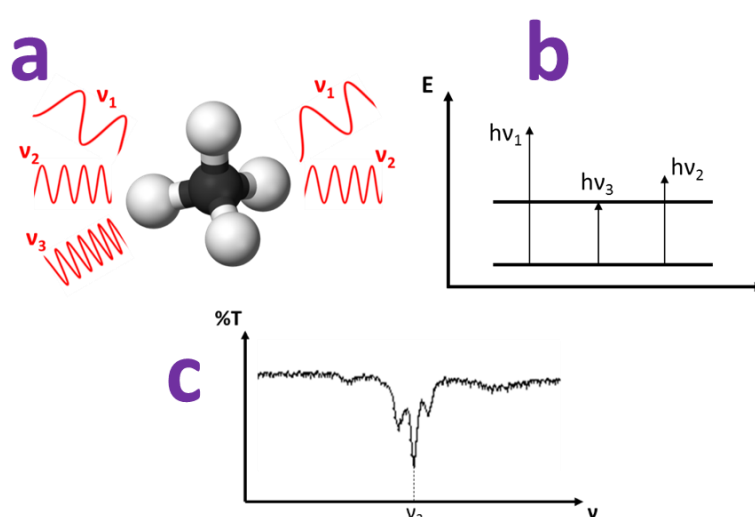


un voltaje de 15 kV y los aumentos usados llegaron hasta alrededor de 2000x. El detector que utiliza es de electrones secundarios y de electrones retrodispersados, lo que nos permite obtener información topológica y elemental de los materiales.

### 3.2.3. Análisis vibracional: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman por transformada de Fourier

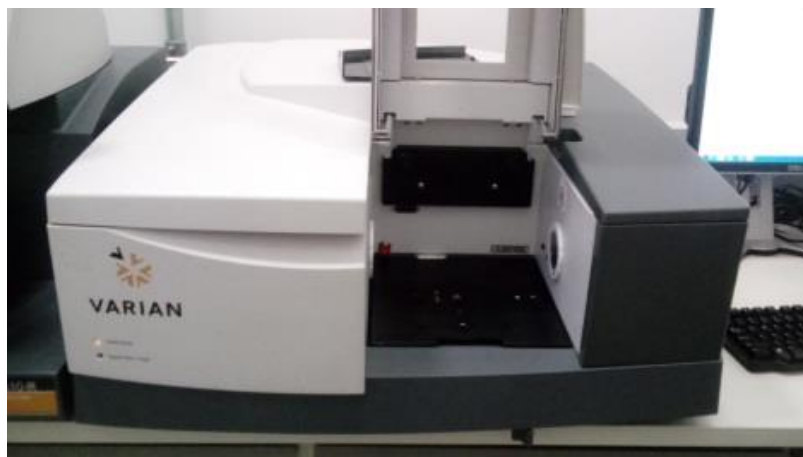
El estudio químico de las moléculas que conforman algunos materiales se puede abordar analizando los modos vibracionales que éstos presentan al ser irradiados con una fuente de luz. Por ello, para dicha caracterización se utilizaron las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y la espectroscopía Raman por transformada de Fourier [83].

La espectroscopía infrarroja es una técnica que nos permite identificar especies químicas en una muestra basándose en la absorción de luz infrarroja que sufren las moléculas al acceder a un estado vibracional discreto (modos normales de vibración). Dicho principio es útil para identificar compuestos químicos, pues los estados de energía permitidos para que la molécula vibre son propios de cada material y depende de la estructura y de los átomos de los cuales se componen.



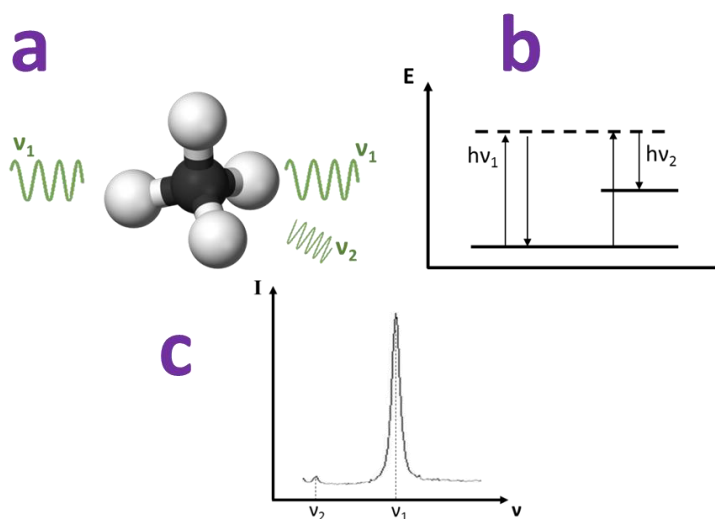
**Figura 3.13.** a) Esquema del principio de absorción de radiación infrarroja. b) Diagrama de energías. c) Espectro infrarrojo de absorción.





**Figura 3.14.** Espectrómetro VARIAN modelo 660-IR con accesorio ATR (UFABC).

De modo similar, la espectroscopía Raman es una técnica que nos permite identificar especies químicas mediante la dispersión inelástica de un haz de luz monocromática de alta intensidad (láser). En este caso acceden al estado vibracional discreto (modos normales de vibración) sólo una pequeña parte de las moléculas excitadas con mayor (Stokes) o menor (anti-Stokes) energía de la que tenían en su estado inicial.



**Figura 3.15.** a) Esquema del principio de dispersión inelástica de luz láser. b) Diagrama de energías. c) Espectro Raman.



**Figura 3.16.** Espectrómetro BRUKER AXS modelo MultiRAM (UFABC).

Condiciones para el presente trabajo:

Para el estudio de los modos vibracionales de la matriz de HAp se hicieron análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier usando un espectrómetro VARIAN modelo 660-IR con accesorio para hacer medidas en modo ATR, en un rango espectral de 500 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ ; y análisis de espectroscopía Raman por transformada de Fourier usando un espectrómetro Raman BRUKER AXS modelo MultiRAM con fuente láser de 1064 nm (Nd:YAG), en el rango espectral de 200 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  corrimientos Raman y detector de Ge enfriado con nitrógeno líquido. Ambos equipos pertenecen a la Central Experimental Multiusuario (UFABC).

**3.2.4. Análisis mecánico: Ensayo de dureza Vickers y ensayo de compresión**

En el ámbito de la ingeniería y ciencia de materiales, son comunes los diversos ensayos mecánicos para el estudio de la resistencia de un determinado material frente al esfuerzo externo aplicado sobre éste, a fin de predecir su comportamiento en una futura aplicación a la que se destine. Entre ellos, para los materiales metálicos dúctiles, se utiliza de manera rutinaria el ensayo de dureza Vickers; mientras que, para materiales cerámicos o compuestos con cerámicos, debido a su fragilidad característica es común utilizar los ensayos de tracción o compresión [84].

### **Ensayo de Dureza Vickers**

La dureza de un material es la propiedad que tiene la superficie de éste de resistir la deformación elástica y plástica debido a esfuerzos de contacto proporcionados por otro material más duro que no sufre deformación, al que se lo conoce como indentador, el cual consta de una determinada forma [85].

**Cuadro 3.3.** Diferentes ensayos de dureza y sus principales características.

Ensayo	Indentador	Carga	Aplicación
Brinell	Bola de 10 mm	3000 kg	Hierro y aceros fundidos
Brinell	Bola de 10 mm	500 kg	Aleaciones no ferrosas
Rockwell A	Cono de diamante	60 kg	Materiales muy duros
Rockwell B	Billa de 1.59 mm	100 kg	Latón y aceros de baja performance
Rockwell C	Cono de diamante	150 kg	Aceros de alta resistencia
Rockwell D	Cono de diamante	100 kg	Aceros de alta resistencia
Rockwell E	Billa de 3.18 mm	100 kg	Materiales muy suaves
Rockwell F	Billa de 1.59 mm	60 kg	Materiales suaves
Vickers	Pirámide de diamante	10 kg	Materiales duros
Knoop	Pirámide de diamante	500 g	Diversos materiales

Además, dependiendo de la forma de dicho indentador se definen los diversos tipos de ensayos de dureza (véase Cuadro 3.3). Entre los más comunes utilizados en la industria de la manufactura metalmecánica y el control de calidad están los ensayos de dureza Rockwell y Brinell, mientras que el ensayo de dureza Vickers está más destinado a la investigación y está catalogado como un ensayo de microdureza (requiere de un microscopio para observar la huella de indentación).

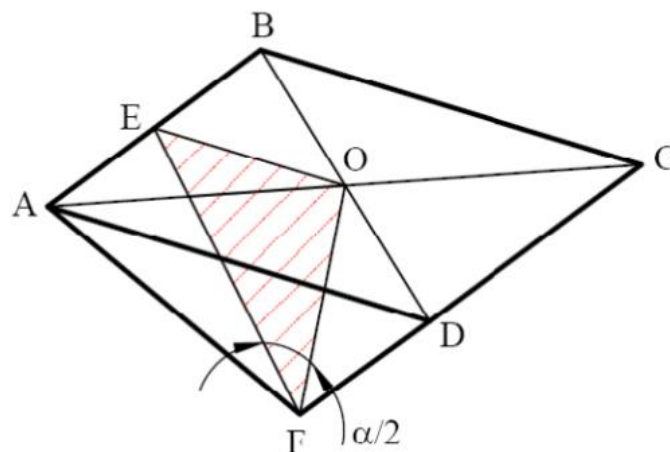
Según la norma estandarizada ASTM E92-82 [86], el ensayo de dureza Vickers se define como el método por el cual se fuerza un indentador piramidal de base cuadrada, que tiene un ángulo entre caras específico (bajo una carga determinada), contra la superficie del material a ser analizado y, luego de remover la carga, se miden las diagonales de la impronta resultante.

La magnitud física de la dureza Vickers tiene unidades de esfuerzo o presión, pues se define como la razón entre la carga aplicada sobre el material (P) y el área de contacto con el indentador (A), mediante el cual obtenemos información de la resistencia de la muestra a la deformación plástica.

Para obtener la fórmula de la dureza Vickers basta con calcular el área de la impronta piramidal dejada por el indentador sobre la muestra. Como se observa en la Figura 3.17, la superficie en contacto con el indentador corresponde a las cuatro caras laterales de la pirámide y, teniendo en cuenta que el ángulo entre dos caras es  $136^\circ$ , obtenemos:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{D^2}{2 \sin \frac{136^\circ}{2}}} = \frac{2P \sin \frac{136^\circ}{2}}{D^2} = 1.8544 \frac{P}{D^2} \quad (3.3)$$

donde P es la carga aplicada en kilogramos-fuerza y D es el promedio entre las dos diagonales de la impronta en milímetros (las cuales no deben diferenciarse en más del 5%). En la notación de la dureza Vickers se suele colocar al lado del valor numérico la unidad HV, seguida del valor de la carga utilizada.



**Figura 3.17.** Esquema del indentador de diamante.

Condiciones para el presente trabajo:

En esta parte de la caracterización mecánica de los compósitos Al/Cc se utilizó un durómetro Vickers ZWICK-ROELL modelo ZHJ25 del

Laboratorio de Materiales (TECSUP). La carga utilizada fue de 5 kg-f y se realizó una indentación en cada muestra, quedándonos con el promedio de las dos series de muestras preparadas.



**Figura 3.18.** Durómetro ZWICK-ROELL modelo ZHJ25 (TECSUP).

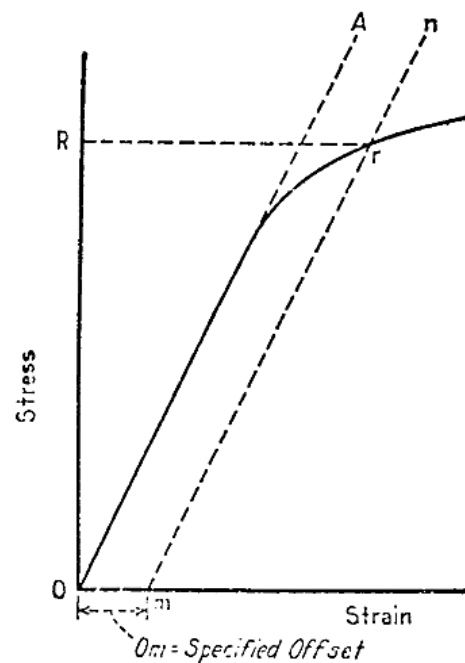
### **Ensayo de Compresión**

Para el estudio de cerámicos, a diferencia del estudio de metales, es más conveniente realizar ensayos de compresión con el fin de estudiar la resistencia a la ruptura, el límite del régimen elástico, la elasticidad, entre otros parámetros, ya que son aspectos importantes en este tipo de materiales que se caracterizan por ser quebradizos. Incluso cobra mayor relevancia en el presente estudio, ya que, para aplicaciones biomédicas (ya sea como prótesis ósea o dental) es importante lograr que la matriz de HAp disminuya su fragilidad y soporte mayor carga. Para ello, encontrar el módulo de Young ( $E$ ) y el límite elástico ( $\sigma_e$ ) se vuelve de vital importancia.

Para el cálculo del módulo de Young y del límite elástico, existe ya una norma estandarizada [87], la cual define al límite Young (llamado también módulo de elasticidad) como la pendiente de la curva estrés vs deformación en el régimen elástico o lineal:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta l/l_0} \quad (3.4)$$

donde  $F$  es la carga aplicada,  $A$  es el área transversal de la probeta,  $\Delta l$  la deformación en la dirección de la carga aplicada y  $l_0$  la longitud inicial de la probeta; y define al límite elástico (llamado también esfuerzo de fluencia) como el punto de estrés en el que se intersecta la curva experimental con una recta de pendiente igual a  $E$  pero con un desplazamiento horizontal equivalente a 0.002 mm/mm de deformación (véase Figura 3.19).

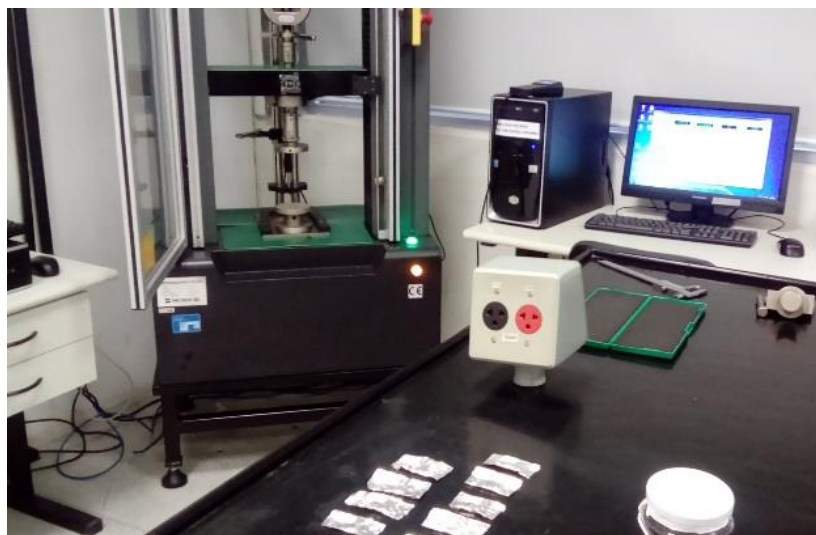


**Figura 3.19.** Curva estrés vs deformación donde la pendiente de  $\overline{OA}$  es el módulo de Young, y el punto R es el límite elástico. La longitud  $\overline{Om}$  es de 0.2% de deformación. Imagen adaptada de la referencia [87].

#### Condiciones para el presente trabajo:

En la caracterización mecánica de los compósitos HAp/Cc se usó una máquina electrónica de ensayos universales TIME GROUP INC modelo WDW-50E del Laboratorio de Materiales II (UFABC). En ella se practicaron ensayos de compresión con carga máxima de 40 kN a velocidad de compresión de 10 mm/min.

Por otro lado, la caracterización mecánica de los compósitos HAp/nCc se realizó en una máquina de tracción universal ZWICK-ROELL modelo Z050 de la Sección Polímeros y Compuestos del Laboratorio de Materiales (PUCP). La velocidad de compresión fue de 0.129 mm/min con una carga máxima de 50 kN.



**Figura 3.20.** Máquina TIME GROUP INC modelo WDW-50E (UFABC).



**Figura 3.21.** Máquina ZWICK-ROELL modelo Z050 (PUCP).

El procesamiento de las curvas tensión vs deformación se realizó usando el software Origin Pro 8.

En el siguiente capítulo se mostrarán los resultados de la caracterización estructural, morfológica y mecánica de las matrices y compósitos, cuyos procesos de síntesis y técnicas de caracterización fueron descritos en el presente capítulo. También se discutirán los efectos del refuerzo en las propiedades mecánicas de los compósitos y su interpretación física.



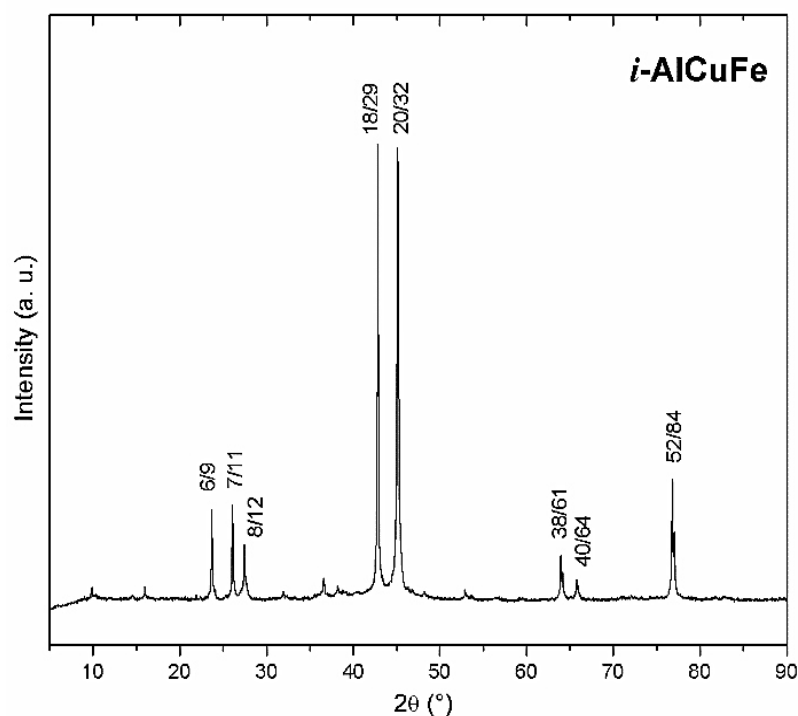
## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

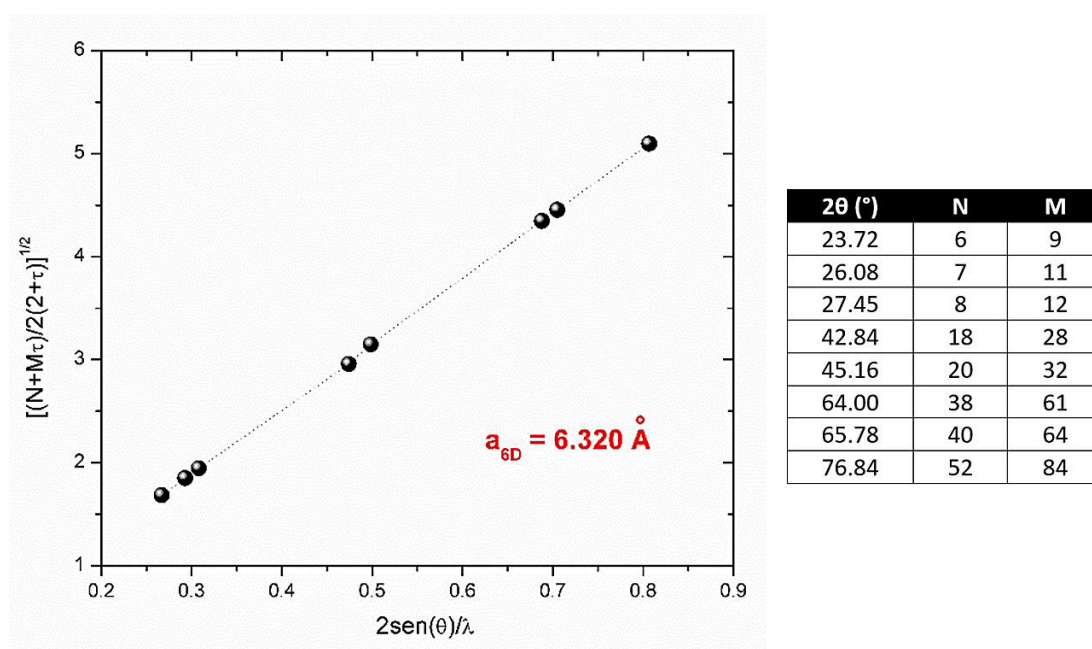
A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos de los análisis realizados a los materiales sintetizados en la presente tesis. Primero se mostrará la caracterización al cuasicristal icosaedro Al<sub>64</sub>Cu<sub>23</sub>Fe<sub>13</sub>, seguida de la caracterización a los compósitos HAp/Cc y luego la caracterización de los compósitos Al/Cc. Finalmente se discutirán los resultados obtenidos en cada caso.

#### 4.1 Cuasicristal Al<sub>64</sub>Cu<sub>23</sub>Fe<sub>13</sub>

La caracterización por DRX de las muestras en polvo de Cc se realizó obteniéndose el difractograma de la Figura 4.1. Allí se observa que corresponde a una única fase con los picos característicos indexados según la notación de Cahn [88]. Se realizó el cálculo del tamaño de grano por la fórmula de Scherrer usando el pico 18/29 y considerando el procedimiento seguido por Polonio [89]. El tamaño de grano hallado para D<sub>0</sub> fue de 217.8 nm. Además de ello, se calculó el parámetro de la hiperred según el método seguido por Cahn, encontrándose el valor de  $a_{6D} = 6.320 \text{ \AA}$  (véase Figura 4.2).



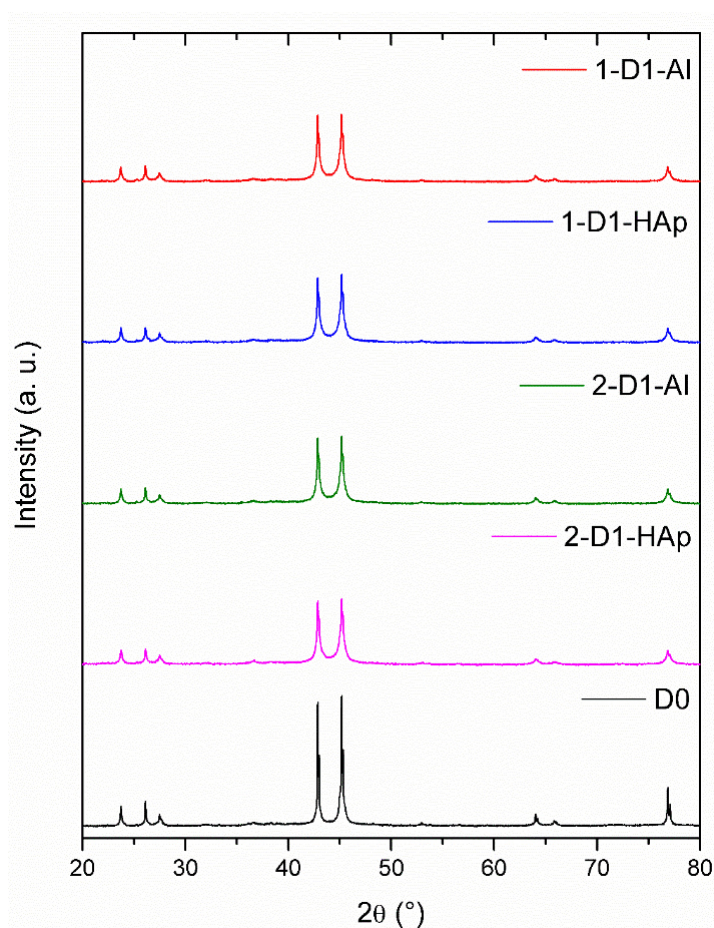
**Figura 4.1.** Difractograma del refuerzo cuasicristalino después del tratamiento térmico.



**Figura 4.2.** Cálculo del parámetro de la hiperred usando los principales picos de difracción del cuasicristal  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ .

Los choques entre billas y polvo de cuasicristal debido a la nanoestructuración generó la ruptura de los granos, a consecuencia de la deformación plástica

del material cuasicristalino [90]. Este proceso brindó mayores zonas de tensión debido a la creación de más fronteras de grano por efecto de bordes (pérdida de la coordinación). La reducción del tamaño de grano y aumento de la microtensión del cuasicristal se ve reflejado su difractograma con el ensanchamiento de los picos característicos como se observa en la Figura 4.3.

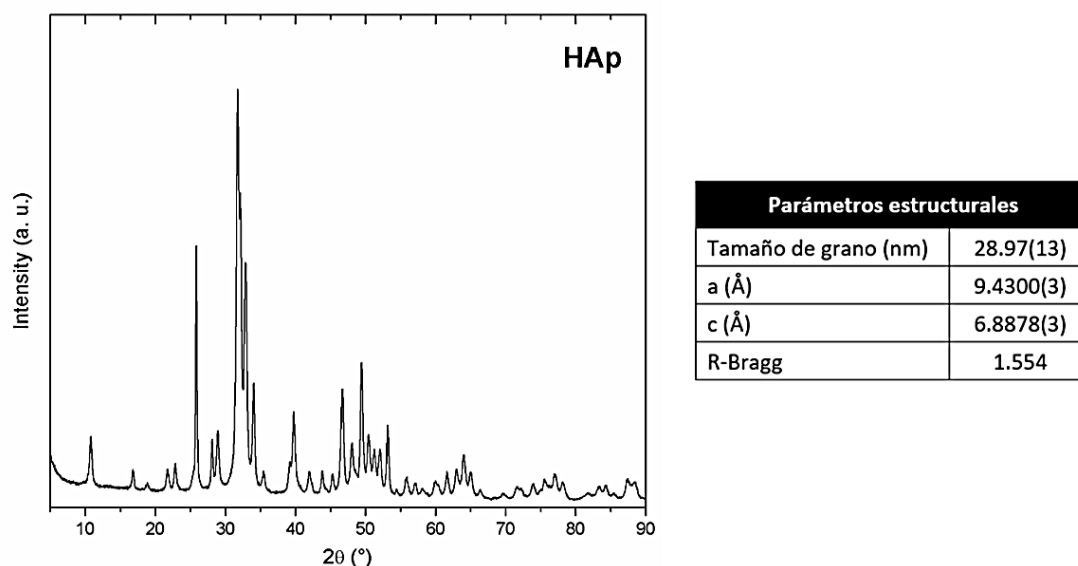


**Figura 4.3.** Difractogramas de los refuerzos de cuasicristal nanoestructurados para cada matriz y cada serie.

El proceso de nanoestructuración redujo el tamaño de grano del cuasicristal de 217.8 nm a 89.5 nm para D<sub>1</sub>.

#### **4.2 Compósitos HAp/Cc**

El estudio estructural de todos los materiales preparados se realizó mediante la difracción de rayos X (DRX). En la Figura 4.4 se observa el patrón de difracción de la HAp con los picos característicos y su información estructural obtenida del refinamiento Rietveld.



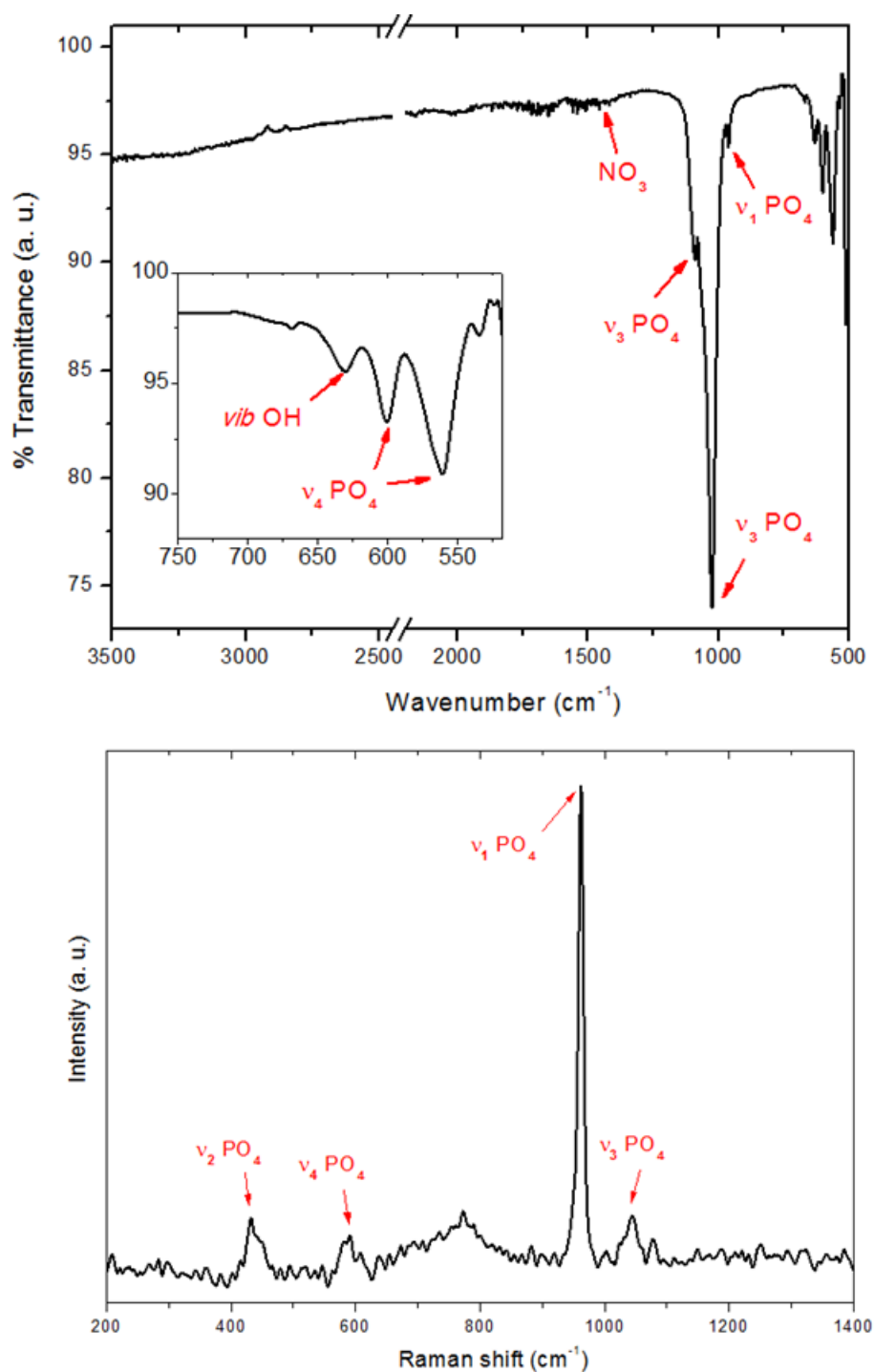
**Figura 4.4.** Difractograma de la matriz de HAp.

Para verificar la calidad de la matriz de HAp sintetizada, en la Figura 4.5 se muestran los espectros de FT-IR y FT-Raman del material preparado encontrándose las bandas características de los modos vibracionales de la HAp. En el Cuadro 4.1 se detalla esta información.

Es necesario indicar que por FTIR se encontró una pequeña banda a  $1456\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo vibracional del  $\text{NO}_3$  propio del residuo de la síntesis. De modo similar, por FT-Raman se encontró una banda a  $772\text{ cm}^{-1}$  que no se logró identificar.

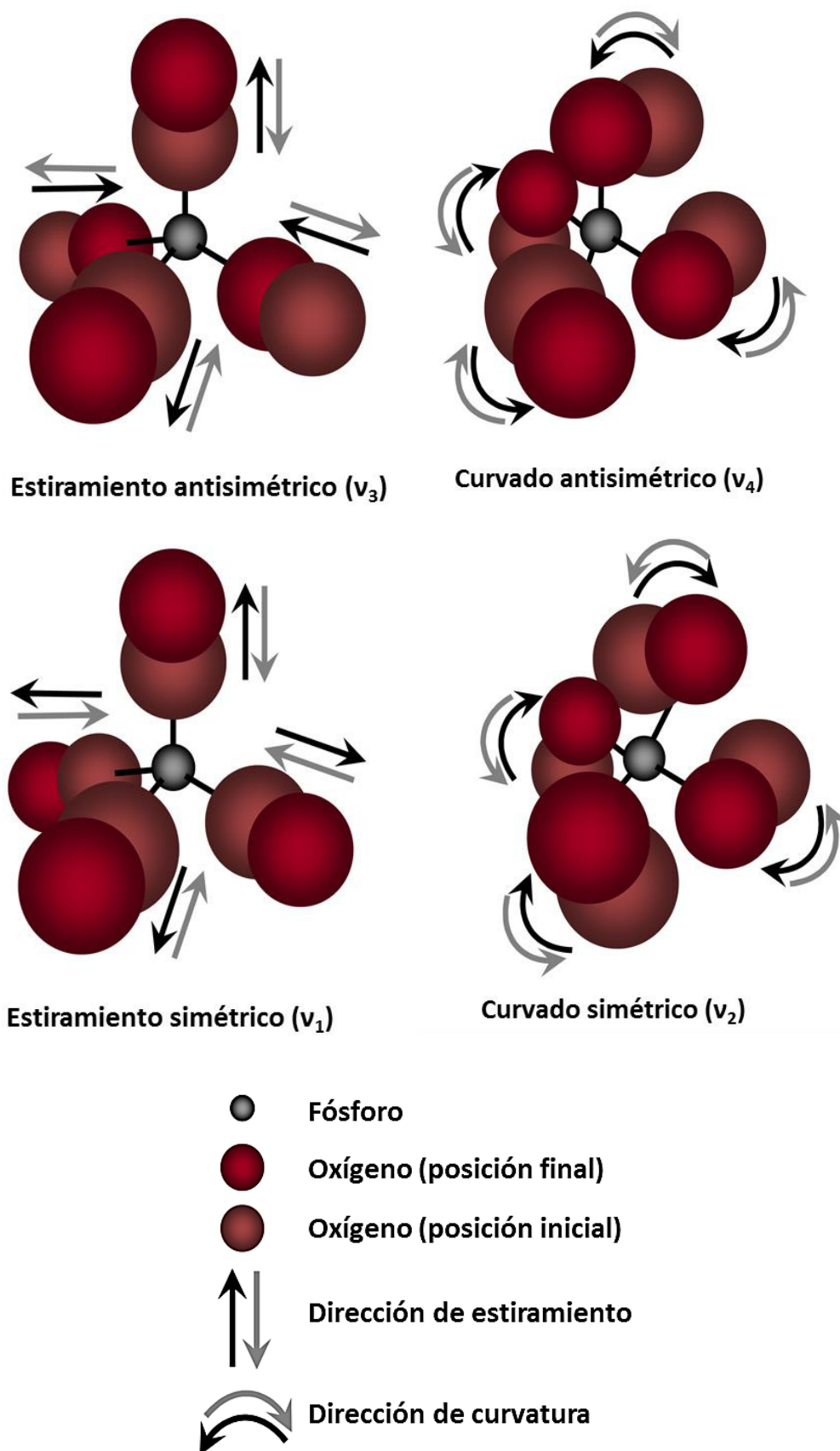
**Cuadro 4.1.** Bandas características de la matriz de HAp en el régimen infrarrojo y Raman.

Modo vibracional	FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ )	FT-Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_1 (\text{PO}_4)$	960	962
$\nu_2 (\text{PO}_4)$	-	433
$\nu_3 (\text{PO}_4)$	1024, 1089	1044
$\nu_4 (\text{PO}_4)$	561, 600	592
OH	631	-



**Figura 4.5.** Espectros FTIR (arriba) y FT-Raman (abajo) de la matriz de HAp.

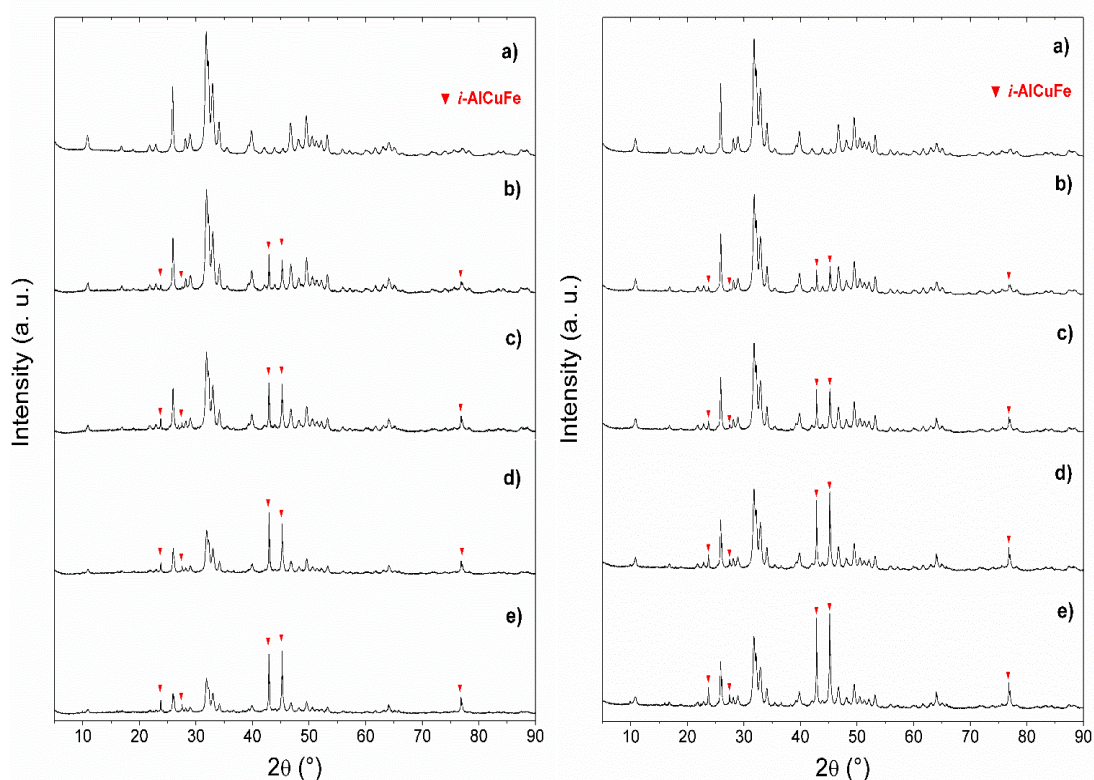
El tipo de vibración asociado a cada modo vibracional identificado se observa en la Figura 4.6, donde se muestran los modos normales del ion fosfato en la HAp.



**Figura 4.6.** Modos vibracionales característicos del ion fosfato en la HAp.

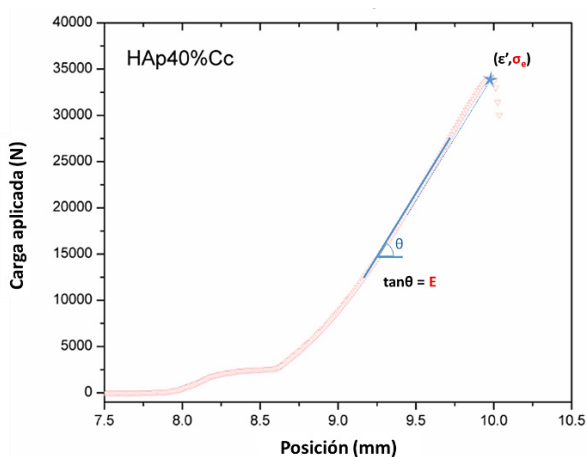


Luego de la preparación de los compósitos, en la Figura 4.7 se muestran los difractogramas de las muestras antes y después del sinterizado, con el fin de distinguir el cambio en la intensidad de los picos correspondientes a cada material, así como posibles cambios estructurales durante ese proceso. Se verificó que no ocurrieron cambios estructurales, tanto en la matriz como en el refuerzo, sólo un aumento en la intensidad de los picos del refuerzo cuasicristalino, lo que indica una cristalización y aumento del tamaño de los granos de este material.

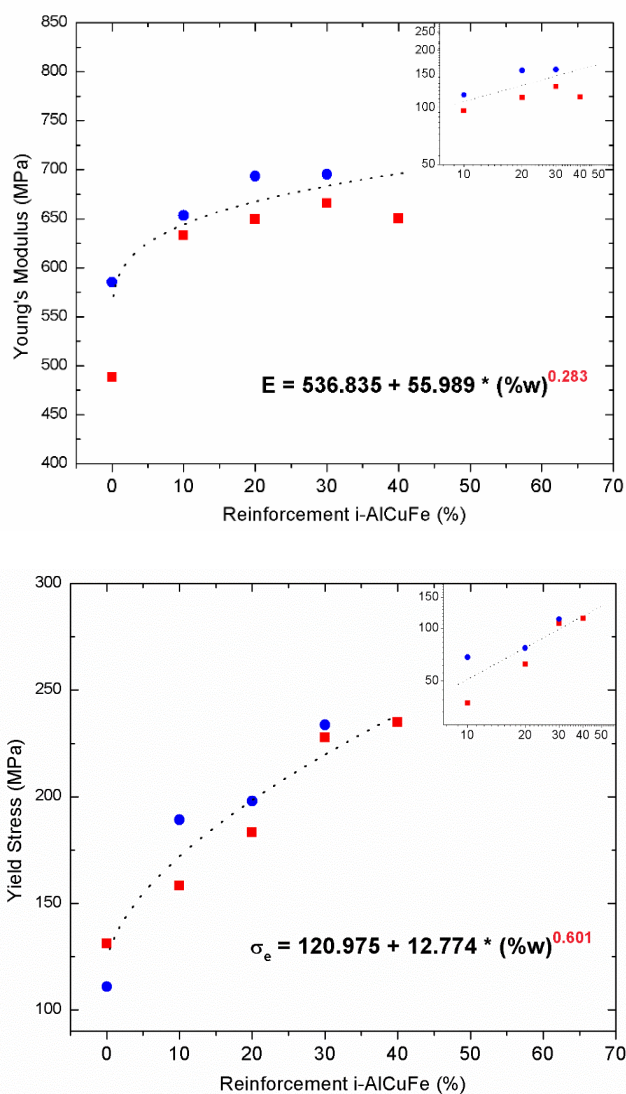


**Figura 4.7.** Difractogramas de los compósitos HAp/Cc sin sinterizado (izq.) y con sinterizado (der.) con a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30% y e) 40% de refuerzo.

Los ensayos mecánicos realizados a estas muestras fueron los ensayos de compresión, con el fin de describir la curva tensión vs deformación (véase Figura 4.8) y encontrar los parámetros mecánicos  $E$  (módulo de Young) y  $\sigma_e$  (límite elástico). En la Figura 4.9 se muestra el incremento de los parámetros mecánicos en función del refuerzo de cuasicristal del ensayo realizado a una velocidad de compresión de 10 mm/min. Estas curvas fueron ajustadas con una función alométrica, donde el término independiente está relacionado con la matriz, y al exponente  $\alpha$  se denomina rapidez de cambio.



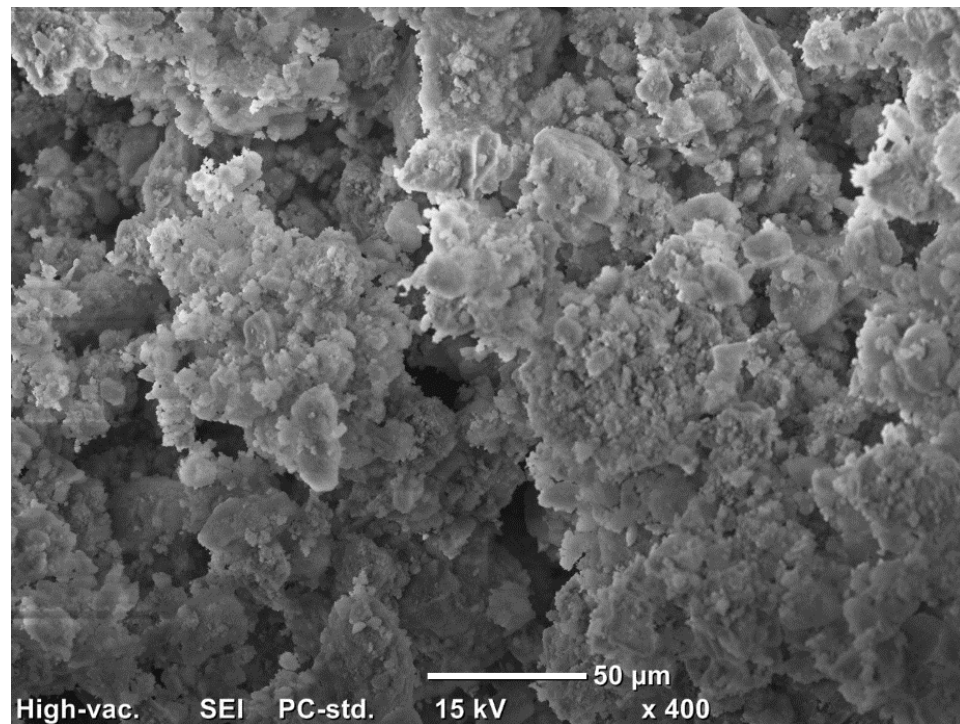
**Figura 4.8.** Curva tensión vs deformación de la probeta de compuesto HAp40%Cc.



**Figura 4.9.** Parámetros mecánicos de los compósitos HAp/Cc en función del refuerzo. El gráfico insertado presenta los datos en escala logarítmica.

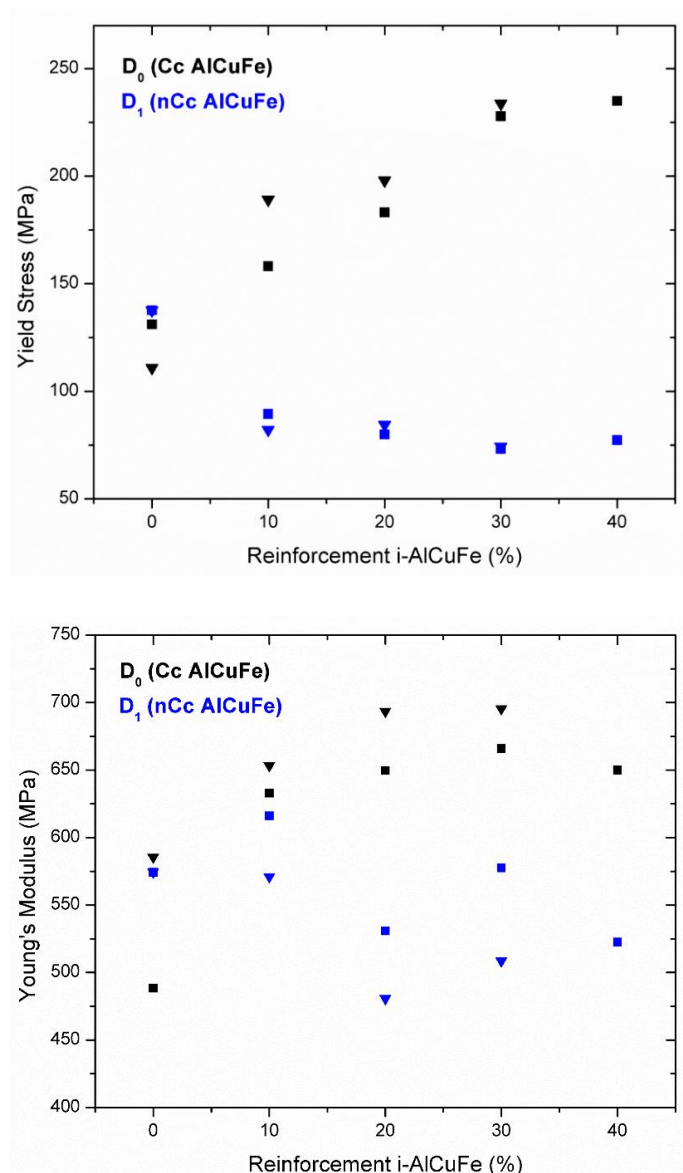


El estudio de la morfología de la matriz de HAp se realizó mediante MEB, quedando en evidencia la naturaleza porosa de este material, como se observa en la Figura 4.10. Con este resultado explicamos el porqué de la convergencia del módulo de Young  $E$  al aumentar el refuerzo, ya que las partículas cuasicristalinas entran en los poros, brindándole elasticidad a la matriz hasta saturar el material.



**Figura 4.10.** Micrografía MEB de la superficie de la matriz de HAp. Se observa la porosidad del material.

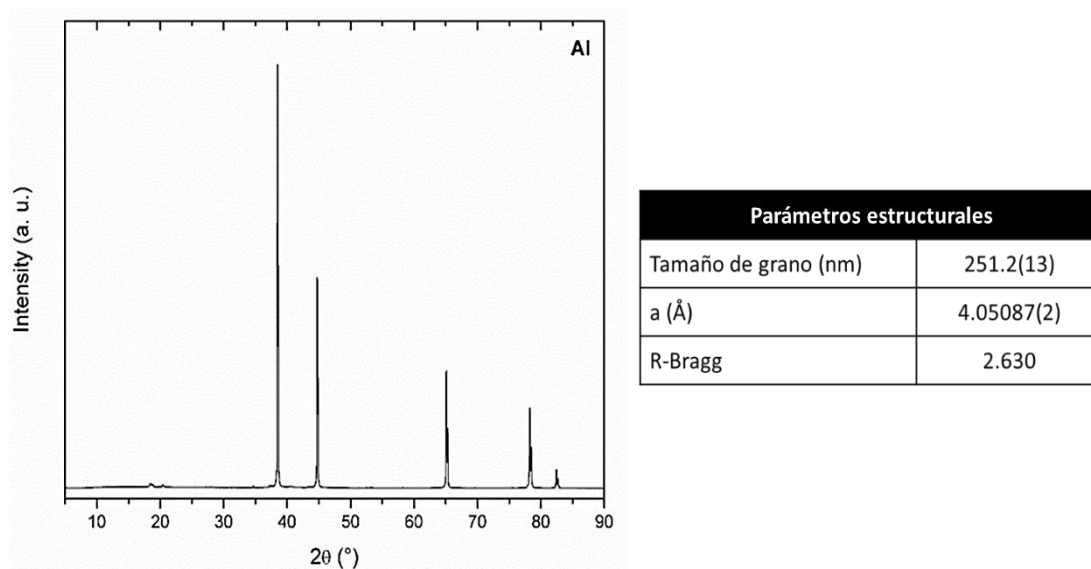
Como podemos apreciar, según los resultados, se nota un incremento en la resistencia a la deformación de estos compósitos (lo que se ve reflejado en el módulo de Young) sin pasar rápidamente al régimen plástico, ya que se observa que el límite de dicho régimen también aumenta. Sin embargo, este efecto no se observa en compósitos HAp/nCc con refuerzo nanoestructurado, debido a que el límite elástico disminuye y el módulo de Young se mantiene constante conforme se agrega más de este refuerzo, lo que supone que los granos de nanorefuerzo dejan espacios vacíos dentro de los poros de HAp permitiendo el libre movimiento de las dislocaciones (véase Figura 4.11).



**Figura 4.11.** Comparación de los parámetros mecánicos de compósitos HAp/Cc con refuerzo cuasicristalino sin nanoestructurar ( $D_0$ ) y nanoestructurado ( $D_1$ ).

### 4.3 Compósitos Al/Cc

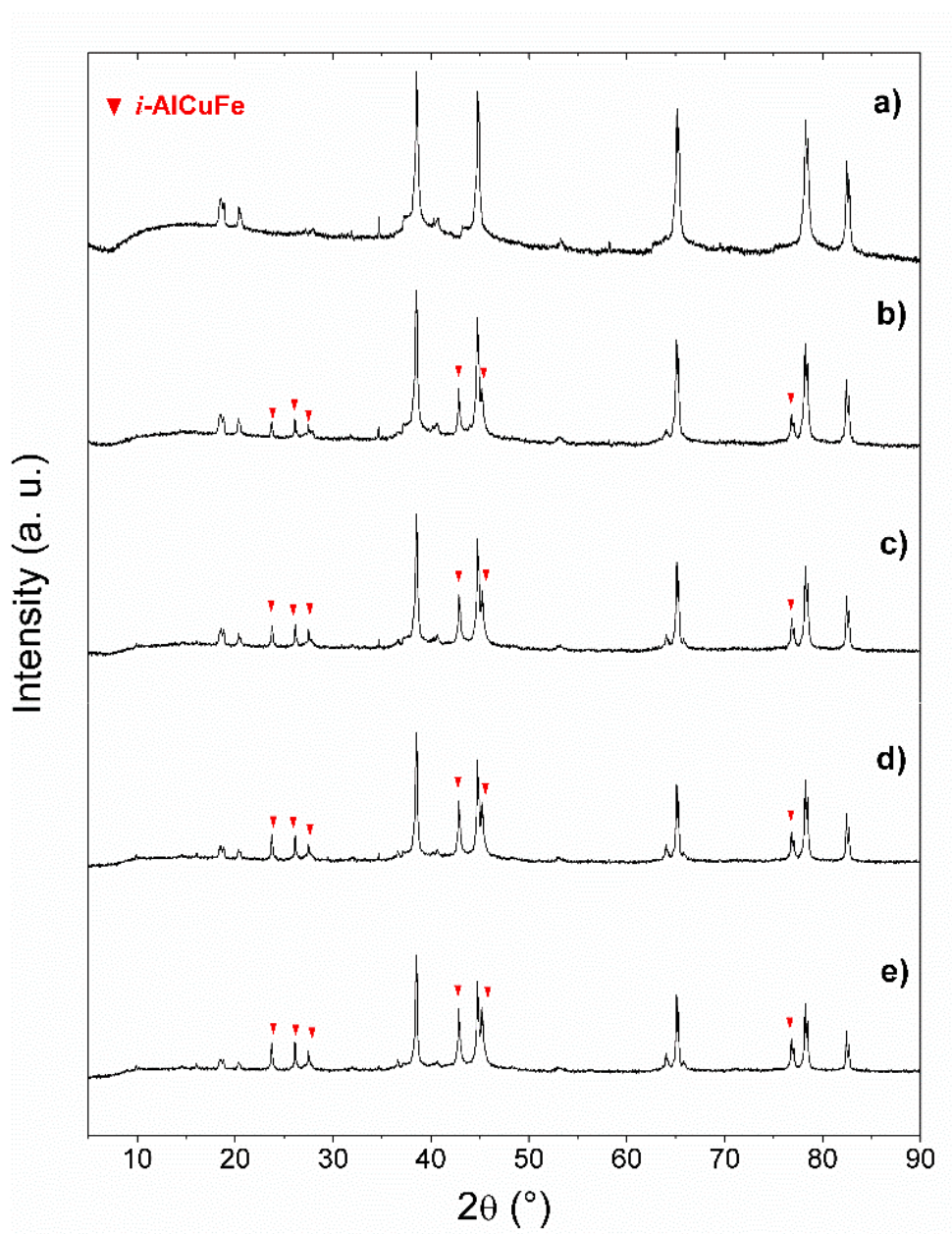
El análisis por DRX de la matriz de aluminio utilizada para los compósitos se presenta en la Figura 4.12 con la información estructural de la fase principal. Además se encontró que en la muestra había presencia de otras fases espurias formadas por la oxidación de la matriz, siendo estas Bayerita (PDF-ICDD # 00-020-0011, 1.6 %wt), Nordstrandita (PDF-ICDD # 00-024-0006, 2.7 %wt) y Gibbsita (PDF-ICDD # 00-033-0018, 2.7 %wt) todas con fórmula química  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , además del aluminio (PDF-ICDD # 00-004-787, 93.0 %wt).



**Figura 4.12.** Difractograma de la matriz de Al.

Los hidróxidos de aluminio encontrados en la matriz son de naturaleza cerámica, lo cual nos haría suponer que la matriz de aluminio contiene *a priori* refuerzos que ayudarían a aumentar la resistencia mecánica comparado a que si se tuviese una matriz químicamente pura. Esta suposición se verificará más adelante con los ensayos de dureza a la matriz sin sinterizar y la matriz con sinterizado, ya que este proceso elimina los grupos hidroxilos de las fases espurias al someterse a una temperatura mayor a su temperatura de fusión (300 °C).

Una vez preparados los compósitos Al/Cc por metalurgia de polvos, estos se analizaron por DRX y los difractogramas se muestran en la Figura 4.13. Estos verifican la presencia de la fase cuasicristalina *i*-AlCuFe en la matriz de aluminio, sin la presencia de fases adicionales a las expuestas anteriormente debido a la presión aplicada.

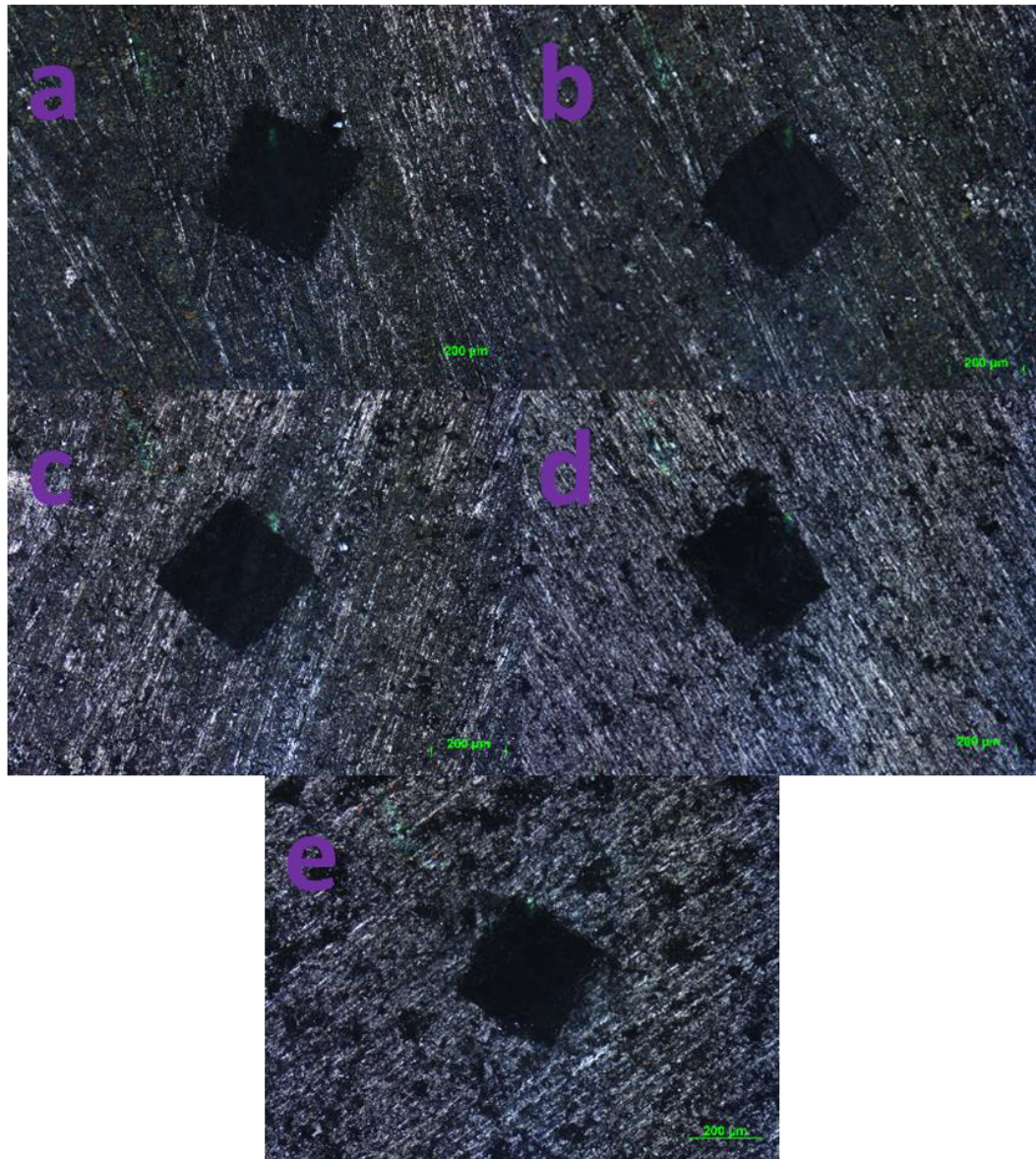


**Figura 4.13.** Difractogramas de los compósitos Al/Cc con en el eje vertical en escala logarítmica con a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30% y e) 40% de refuerzo.

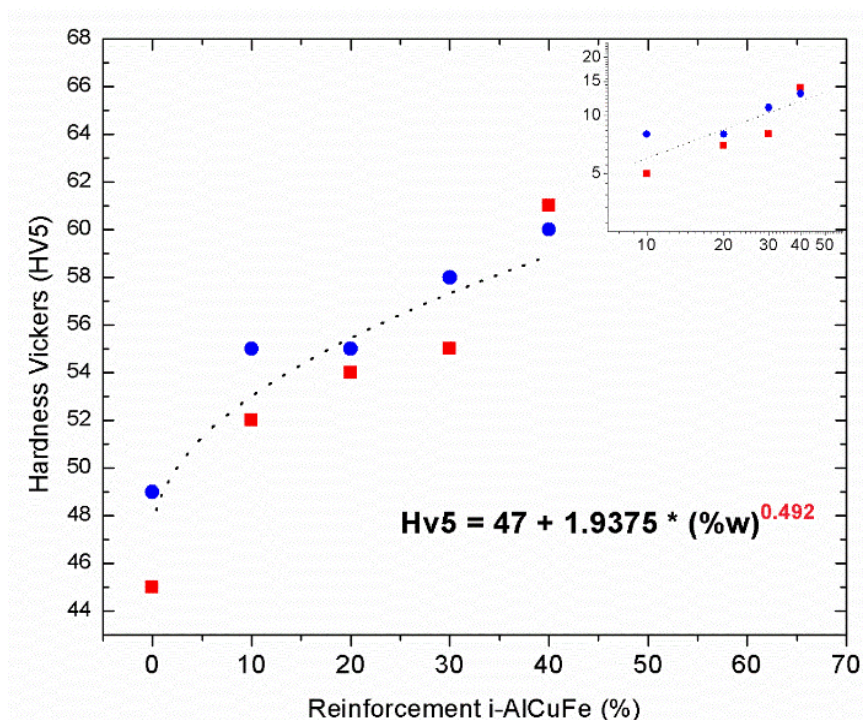
El ensayo de dureza Vickers realizado a este tipo de compósitos se hizo con el fin de estudiar la resistencia a la deformación plástica y la mejora de la matriz de aluminio, que se caracteriza por su alta ductilidad. En este ensayo el parámetro mecánico a estudiar es la dureza Vickers HV. En la Figura 4.15 se muestra el incremento de la dureza en función del refuerzo de cuasicristal. Esta curva, al igual que para los compósitos HAp/Cc, fue ajustada con una función alométrica donde el término independiente está relacionado con la matriz, y al exponente  $\alpha$  se denomina rapidez de cambio.



Para el cálculo de la dureza Vickers fue necesario medir la longitud de las diagonales de la huella dejada sobre las probetas, por lo que la microscopía óptica nos permitió hacer dichas mediciones. En la Figura 4.14 se observan algunas de las micrografías obtenidas.



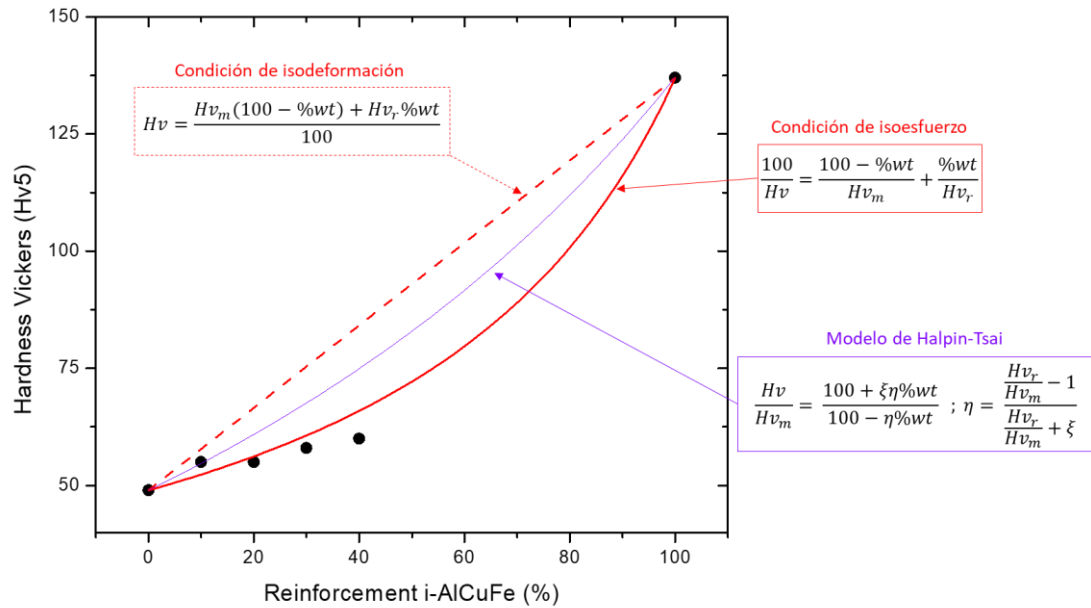
**Figura 4.14.** Micrografías ópticas de los compósitos Al/Cc con a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30% y e) 40% de refuerzo.



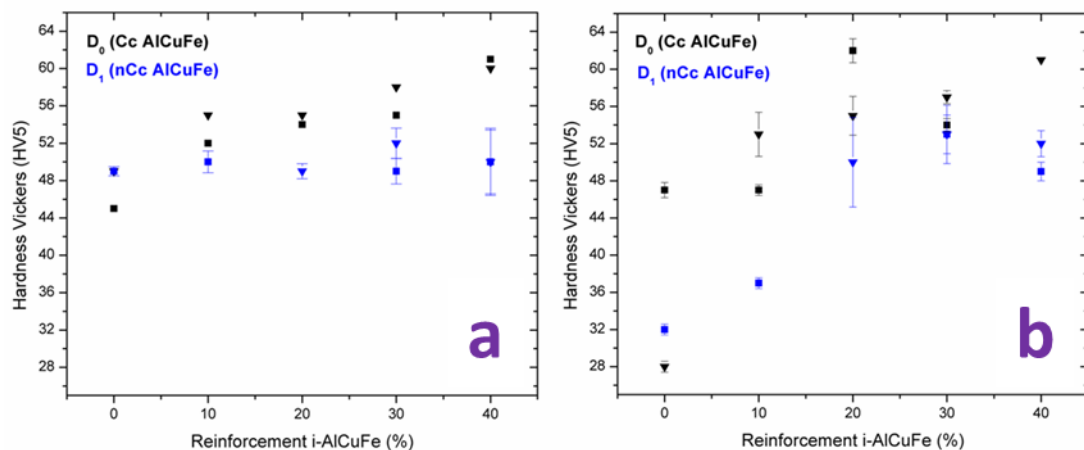
**Figura 4.15.** Dureza Vickers de los compósitos Al/Cc en función del refuerzo.

La dureza Vickers de compósitos está regida en función del tipo de distribución del refuerzo, forma de éste y su fracción en peso, según la *regla de las mezclas* explicada en el Capítulo 2. Según las ecuaciones (2.1) y (2.2), como se muestra en la Figura 4.16, los valores experimentales obtenidos en el presente trabajo corresponden a regímenes diferentes a los de isoefuerzo e isodeformación, propio del método de metalurgia de polvos. Adicionalmente, se grafica la curva del régimen según el modelo de Halpin-Tsai [91], el cual describe un comportamiento intermedio, y en cuyos límites cuando  $\xi$  tiende a  $\infty$  ó 0 se obtendrán las ecuaciones (2.1) y (2.2), respectivamente.

Por otro lado, los ensayos de dureza Vickers realizados a los compósitos Al/nCc con refuerzo nanoestructurado mostraron un resultado no esperado, ya que dicho refuerzo supone una mayor dureza al compósito, pero como se observa en la Figura 4.17a, la dureza decae con el aumento de dicho refuerzo.



**Figura 4.16.** Curvas de isoesfuerzo e isodeformación para compósitos Al/Cc y los valores obtenidos en la presente tesis.



**Figura 4.17.** Comparación de la dureza Vickers de compósitos Al/Cc con refuerzo cuasicristalino sin nanoestructurar ( $D_0$ ) y nanoestructurado ( $D_1$ ) para probetas a) sin sinterizar y b) con sinterizado.

Este efecto podría deberse a la baja compactación que tiene la probeta al añadir el refuerzo de escala nanoscópica (Figura 4.17a). Para intentar solucionar este problema, los compósitos Al/Cc fueron sometidos a un proceso de sinterizado, similar al de los compósitos HAp/Cc, con el fin de lograr una mejor compactación y aglomeración de los granos, así como la consolidación de la interfaz descrita en el Capítulo 2. Los resultados del

ensayo de dureza Vickers (Figura 4.17b) muestran que, si bien es cierto se observa una tendencia favorable en el incremento de la dureza con respecto al porcentaje de refuerzo, los valores correspondientes a las dos series preparadas son muy dispersos, por lo que se pierde la reproducibilidad con esta metodología. Dicho resultado se puede explicar a la inestabilidad térmica propia del refuerzo de nanocuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , ya que es un material con zona intersticial grande susceptible a transformaciones de fase en presencia de una matriz de aluminio.

Otro resultado interesante observado en la dureza sólo de la matriz de aluminio al comparar la probeta sinterizada con la sin sinterizar, es que ésta última tiene mayor dureza que la sometida al tratamiento térmico. Ello refleja que la desaparición de las fases espurias de hidróxido de aluminio debido al sinterizado, que le brindaban originalmente una mayor resistencia a la matriz por su naturaleza cerámica, afecta la resistencia a la deformación plástica al ser una matriz metálica pura.



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

A continuación, se mencionan las conclusiones más importantes a partir del presente estudio:

La preparación de compósitos de matriz metálica de aluminio y matriz cerámica de hidroxiapatita, con refuerzo de cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  demostró que dichos compósitos exhiben propiedades mecánicas mejores a las de las matrices puras. Además, el método de metalurgia de polvos, siendo uno de los más prácticos en la preparación de compósitos de este tipo, ha demostrado ser una herramienta sencilla y eficiente para el incremento de la resistencia mecánica de dichos compósitos.

El método de coprecipitación química con el que se sintetizó la matriz de hidroxiapatita resultó una buena ruta para la obtención de un material de una sola fase cuyo tamaño de grano es  $\sim 29$  nm según DRX, una morfología porosa observada por MEB y el entorno químico característico estudiado por FTIR y FT-Raman. Este método de síntesis es fácilmente escalable para procesos industriales y se perfila como una opción idónea para la preparación de compósitos.

Los parámetros mecánicos de los compósitos HAp/Cc, según las curvas de ajuste realizadas en el presente trabajo, muestran diferentes rapidezces de cambio (0.601 para  $\sigma_e$  y 0.283 para E), lo cual explica que estos materiales

pueden tener comportamientos propios tanto de la matriz (resistencia a la deformación plástica) como del refuerzo (elasticidad) lo cual es muy beneficioso en aplicaciones biomédicas como prótesis ortopédicas o dentales. Es importante indicar que el sinterizado realizado a los compósitos HAp/Cc no significaron un gran cambio estructural en las fases, ya que éstas no se disociaron en otros compuestos, pero sí ayudó a una ligera cristalización del refuerzo cuasicristalino. Este efecto se explica teniendo en cuenta que la matriz de HAp, termodinámicamente más estable, sirve como soporte refractario para transferir el calor hacia el refuerzo ayudándolo a aumentar su tamaño de grano.

La dureza Vickers de los compósitos Al/Cc se incrementó gradualmente con respecto al porcentaje de refuerzo, lo cual nos haría suponer que es necesario usar una mayor cantidad de cuasicristal, no obstante, es relativamente complicado preparar probetas de cuasicristal puro ya que éstas no llegan a compactarse óptimamente, en comparación del aluminio que tiene alta ductilidad. También se observó que la reducción del tamaño de grano de dicho refuerzo no es necesariamente la mejor alternativa para mejorar las propiedades mecánicas del compósito, ya que otros factores en la preparación de las probetas influyen en la respuesta mecánica final (sinterizado, dispersión del refuerzo, reproducibilidad, etc.).

El uso de una matriz de aluminio comercial no químicamente pura debido a la presencia de óxidos no es un factor relevante para la preparación de compósitos, ya que en procesos industriales estos materiales no son almacenados en condiciones especiales y es común la formación de fases espurias, lo cual no conlleva a problemas en las propiedades mecánicas del material al tratarse de pequeños porcentajes de estas fases (~7%). Por el contrario, se observó que al sinterizar dicha matriz y eliminar esas fases espurias de naturaleza cerámica, la dureza disminuyó en un 35% aproximadamente, lo cual indica que es mejor tener una matriz estable en condiciones normales de humedad.

La preparación del refuerzo de aleación cuasicristalina  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  por la técnica de horno de arco y posterior tratamiento térmico ya es un proceso

verificado por diversos autores que garantiza una alta calidad estructural, llegando a obtenerse tamaños de grano de ~218 nm. Además de ello, se verificó que el proceso de nanoestructuración es una técnica con alta reproducibilidad, puesto que los tamaños de grano calculados por DRX para todos los refuerzos arrojaron valores muy cercanos.

Ahora se presentan algunas perspectivas para futuros trabajos relacionados a esta línea de investigación:

***Efecto de las condiciones de sinterizado sobre las propiedades mecánicas de compósitos HAp/Cc y Al/Cc.***

Como quedó demostrado en esta tesis, la concentración de refuerzo de cuasicristal sobre las propiedades mecánicas de compósitos de matriz de aluminio e hidroxiapatita es evidente, sin embargo, ello ocurre cuando se mantienen las condiciones de sinterizado expuestas en el Capítulo 3. Es de esperar que, variando la presión con que se compactan las probetas y la temperatura a la que se someten, se encuentren las condiciones ideales de sinterizado para las cuales dichos compósitos muestren una resistencia mecánica mayor, por lo que sería un trabajo pendiente de realizar.

***Comparación entre el efecto sobre las propiedades mecánicas debido a diferentes métodos de preparación de compósitos HAp/Cc y Al/Cc.***

El método de metalurgia de polvos, utilizado para el presente trabajo, es uno de los métodos de síntesis más sencillos y rápidos de realizar. No obstante, otros procedimientos más complejos pueden arrojar resultados interesantes que se reflejarían en las propiedades físicas de nuevos compósitos. Algunos de los métodos de preparación de compósitos son los de molienda mecánica, fricción batido, pulverización catódica, entre otros.

***Análisis de las interfases matriz-refuerzo por microscopía electrónica de alta resolución.***

Como se mencionó en el Capítulo 2, la interfase juega un papel muy importante en las propiedades mecánicas del compósito. Sin embargo, no es posible observar a simple vista este componente, por lo que es necesario utilizar técnicas de caracterización sofisticadas para identificar y estudiar el

mecanismo de adhesión según la forma que tenga. Para ello, la técnica HRTEM (del inglés *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) es una herramienta poderosa para un estudio detallado que permita visualizar las diferentes morfologías tengan las interfases en compósitos de este tipo.

### ***Estudio in-vitro de los compósitos HAp/Cc para aplicaciones biomédicas.***

En el Capítulo 2 se mencionaron las características físicas de la hidroxiapatita y su función como soporte inorgánico de los huesos. Además, se comentó sobre el comportamiento biocompatible de la aleación cuasicristalina Al-Cu-Fe al estar inmersa en una matriz polimérica. Teniendo estos antecedentes, se espera que un estudio in-vitro detallado del compósito HAp/Cc muestre la misma característica biocompatible que permitiría a este material ser un excelente candidato a prótesis ortopédicas y/o dentales.

### ***Modelamiento computacional de tensiones por el método de elementos finitos en compósitos HAp/Cc y Al/Cc con refuerzos de diferentes morfologías.***

El método de elementos finitos FEM (del inglés, *Finite Elements Method*) es una herramienta muy poderosa en el estudio de propiedades mecánicas de compósitos por medio de la simulación computacional. Este método consiste en discretizar el material en un conjunto de puntos en los cuales la solución de las ecuaciones constitutivas del cálculo numérico será exacta, a este conjunto se le conoce como nodos y ellos forman una retícula o malla de nuestro material, a partir del cual aproximaremos la solución para todo punto del espacio. Gracias a este método, se puede simular la distribución de tensiones en una probeta, así como los parámetros mecánicos que dependen de la forma y distribución del refuerzo inmerso en la matriz. Algunos de los softwares comerciales más usados en la ciencia e ingeniería de materiales son SolidWorks® y ANSYS®, aunque también son comunes los programas de código abierto.

## APÉNDICE A

### SÍNTESIS DE LA SERIE DE CUASICRISTALES $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$

La síntesis de cuasicristal por horno de arco comienza realizando el cálculo de las masas según la estequiometría nominal  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  del material que se va a sintetizar. Se calcula el porcentaje en peso de cada elemento según:

$$\eta = \frac{m}{\overline{PA}} \quad m = \eta \cdot \overline{PA} \quad (\text{A.1})$$

donde  $\eta$  es número de moles,  $m$  es la masa y  $\overline{PA}$  es el peso atómico.

Teniendo en cuenta que:

$$\eta_{\text{Al}} = 64 \text{ mol} \quad \eta_{\text{Cu}} = 23 \text{ mol} \quad \eta_{\text{Fe}} = 13 \text{ mol} \quad (\text{A.2})$$

$$\overline{PA}_{\text{Al}} = 26.98 \text{ g/mol} \quad \overline{PA}_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g/mol} \quad \overline{PA}_{\text{Fe}} = 55.85 \text{ g/mol} \quad (\text{A.3})$$

Entonces, reemplazando (A.2) y (A.3) en (A.1):

$$\%m_{\text{Al}} = \frac{\eta_{\text{Al}} \cdot \overline{PA}_{\text{Al}}}{\eta_{\text{Al}} \cdot \overline{PA}_{\text{Al}} + \eta_{\text{Cu}} \cdot \overline{PA}_{\text{Cu}} + \eta_{\text{Fe}} \cdot \overline{PA}_{\text{Fe}}} \cdot 100 \% = \mathbf{44.11 \%}$$

$$\%m_{\text{Cu}} = \frac{\eta_{\text{Cu}} \cdot \overline{PA}_{\text{Cu}}}{\eta_{\text{Al}} \cdot \overline{PA}_{\text{Al}} + \eta_{\text{Cu}} \cdot \overline{PA}_{\text{Cu}} + \eta_{\text{Fe}} \cdot \overline{PA}_{\text{Fe}}} \cdot 100 \% = \mathbf{37.34 \%}$$

$$\%m_{\text{Fe}} = \frac{\eta_{\text{Fe}} \cdot \overline{PA}_{\text{Fe}}}{\eta_{\text{Al}} \cdot \overline{PA}_{\text{Al}} + \eta_{\text{Cu}} \cdot \overline{PA}_{\text{Cu}} + \eta_{\text{Fe}} \cdot \overline{PA}_{\text{Fe}}} \cdot 100 \% = \mathbf{18.55 \%}$$

Una vez calculado el porcentaje de la masa de cada elemento, entonces para una muestra de 2 gramos se obtiene:

$$m_{Al} = 882.2 \text{ mg}$$

$$m_{Cu} = 746.8 \text{ mg}$$

$$m_{Fe} = 371.0 \text{ mg}$$

Ahora se procede a empastillar el alambre de aluminio y se vuelven a pesar dichas pastillas para realizar la corrección en las masas, esto debido a la pérdida de material en el empastillador por la naturaleza maleable del aluminio. El alambre de cobre se corta y enrolla en forma de un pequeño resorte, mientras que los chips de hierro se cortan con una pinza hasta obtener la masa requerida.

Las masas utilizadas para esta serie de muestras fueron las que se observan en el Cuadro A.1.

**Cuadro A.1.** Masas de los elementos precursores y masa total después de la síntesis por horno de arco en cada muestra.

Muestra	$m_{Al} \text{ (mg)}$	$m_{Cu} \text{ (mg)}$	$m_{Fe} \text{ (mg)}$	$m_{Total} \text{ (mg)}$
J1	914.9	774.8	384.3	2063.1
J3	890.0	753.6	374.8	1994.4
J5	911.0	771.5	383.1	2018.8
J7	910.5	770.8	382.7	2060.0
J9	911.8	771.6	383.1	2065.2
J11	907.4	767.3	382.2	2054.2
J13	914.0	773.4	384.4	2052.8
J15	916.7	775.6	385.6	2067.9
J17	914.2	773.0	384.4	2067.6
J19	906.9	767.7	381.4	2044.1

Como se puede apreciar, la masa total de las muestras no es necesariamente la suma de sus tres componentes ya que durante la fundición en el horno de arco suele haber pérdida de masa (alrededor de las decenas de miligramos).

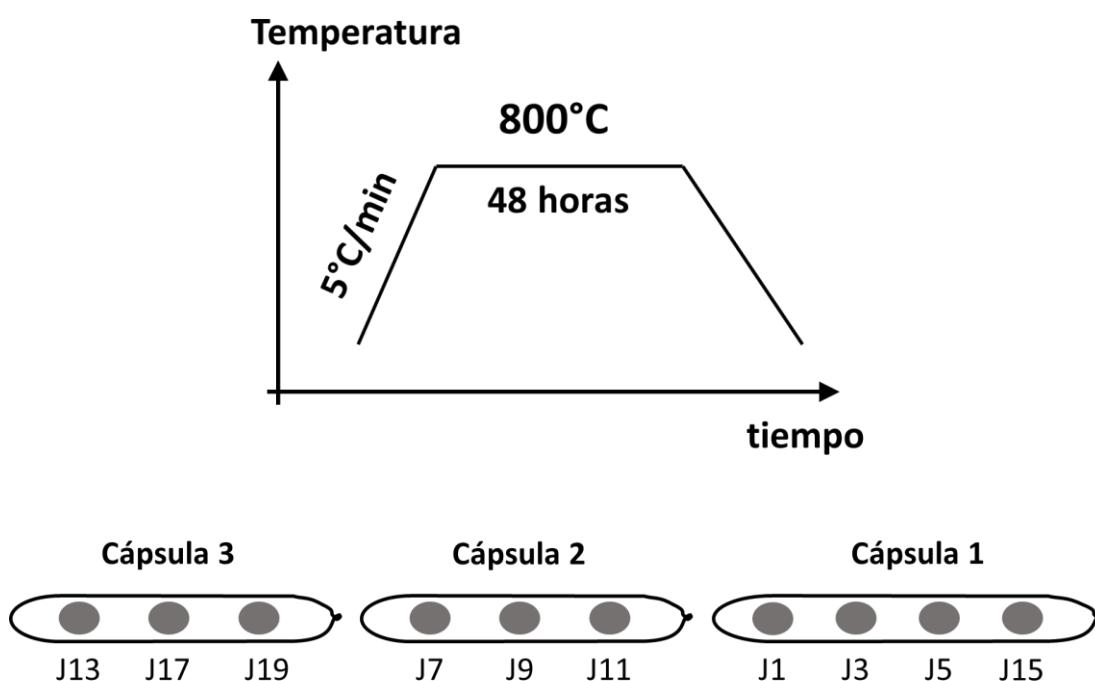
Seguidamente, se realiza el encapsulado usando un sistema vertical de atmósfera inerte y tubos de cuarzo. Se dividen las muestras en tres cápsulas como se muestra a continuación:

Cápsula 1: J1, J3, J5, J15

Cápsula 2: J7, J9, J11

Cápsula 3: J13, J17, J19

Ahora estas cápsulas se llevan al horno tubular distribuidas como se muestra en la Figura A.1 para el tratamiento térmico. Las condiciones del tratamiento térmico fueron trabajadas previamente por Pinto y colaboradores [92], las cuales garantizan un alto crecimiento en el tamaño de grano, eliminación de fases espurias y corta duración en comparación a otras condiciones.



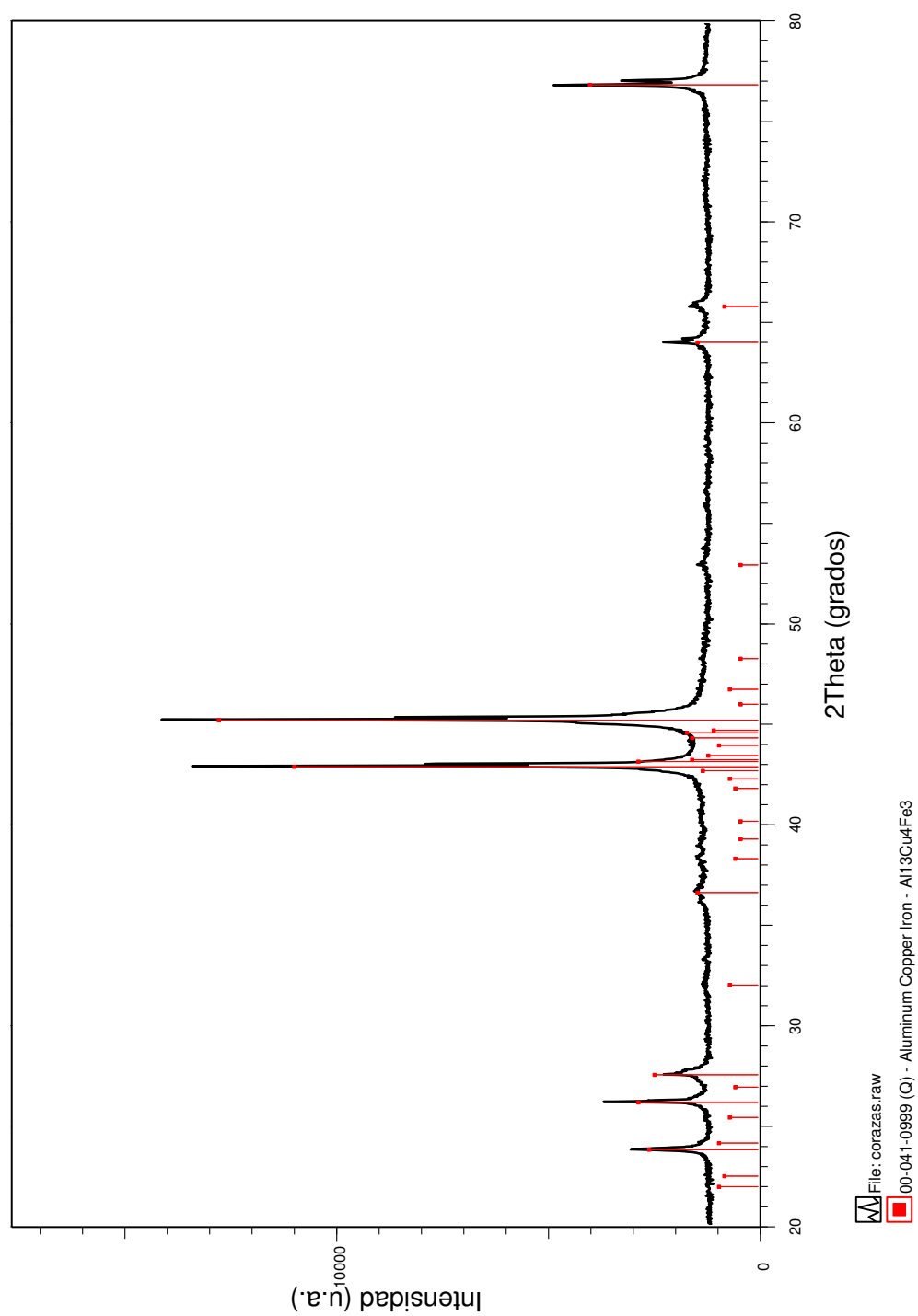
**Figura A.1.** Arriba: Diagrama temperatura vs tiempo con las condiciones de tratamiento térmico empleadas. Abajo: Distribución de las muestras de esta serie en las cápsulas de cuarzo.

Una vez terminado el tratamiento térmico se procede al limado y tamizado de cada muestra. Se retira primero una pequeña capa a cada muestra, puesto que puede contener óxidos y restos de contaminación propia de la síntesis, a esta capa se le denomina “corazas”. Es necesario indicar que se reservaron enteras las muestras J7, J9 y J11 sin corazas para trabajos futuros. El tamizado se realiza usando una malla metálica de acero inoxidable de 325 mesh de poro ( $\sim 40 \mu\text{m}$ ).

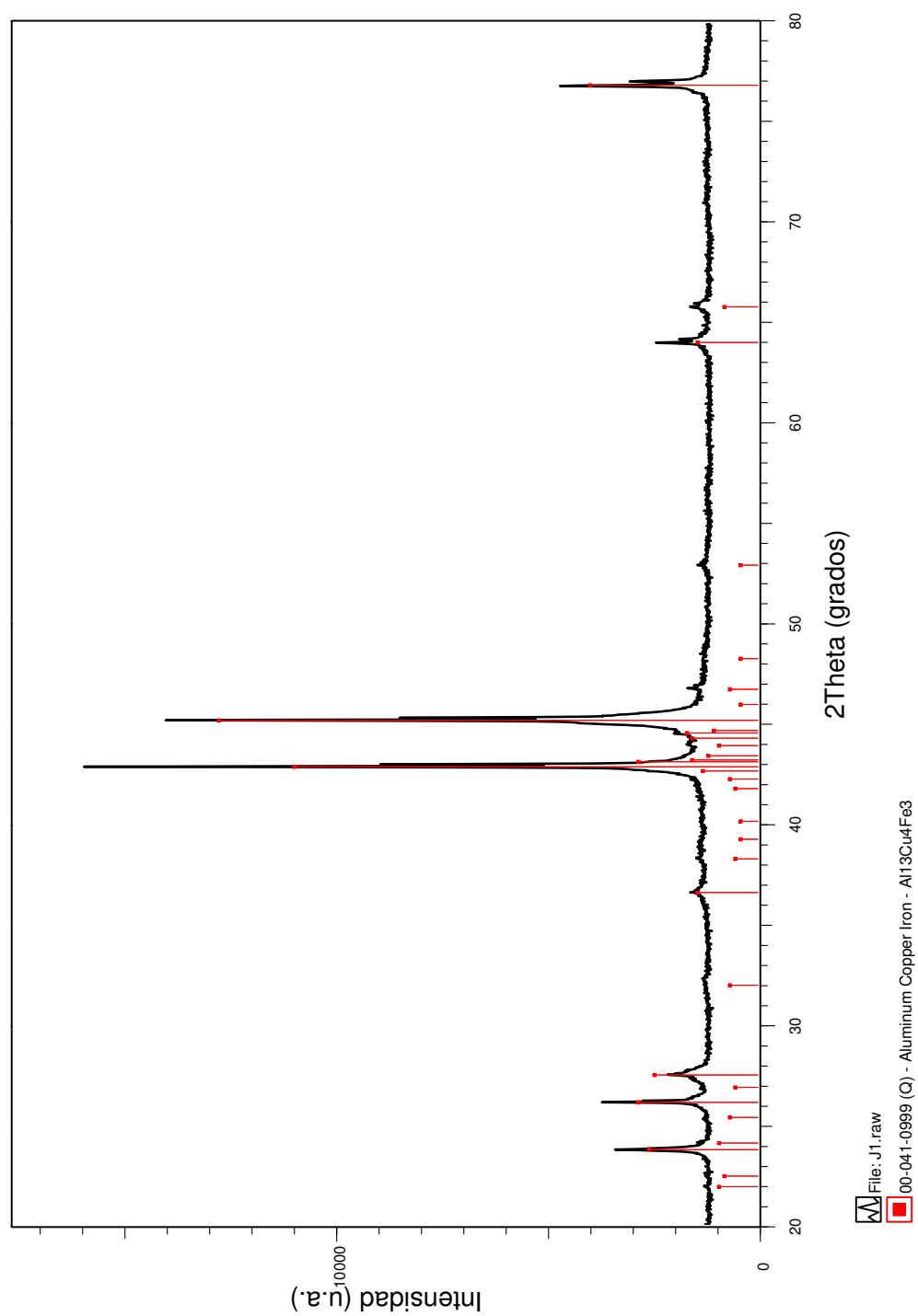
Se realizó el análisis por difracción de rayos X para verificar la pureza de cada una de las muestras, encontrándose que todas, a excepción de la muestra J15, resultaron contener únicamente la fase cuasicristalina icosaedral. La ficha PDF de la base de datos ICDD-2007 con la que se identificó dicha fase corresponde al compuesto  $\text{Al}_{13}\text{Cu}_4\text{Fe}_3$  con número 00-049-0999.

En la muestra J15 se identificaron las fases  $\text{Al}_{13}\text{Cu}_4\text{Fe}_3$ ,  $\text{AlFe}_3$ ,  $\text{AlFe}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Los números de las fichas PDF son 00-049-0999, 00-045-1203, 00-033-0020 y 00-024-0003, respectivamente (Figura A.5). La presencia de estas fases espurias en la muestra se puede deber a un error durante la síntesis en el horno de arco, ya que no se fundieron correctamente los elementos precursores, así como su ubicación en el horno tubular quedando en un extremo de la zona donde el gradiente de temperatura no actúa eficazmente.

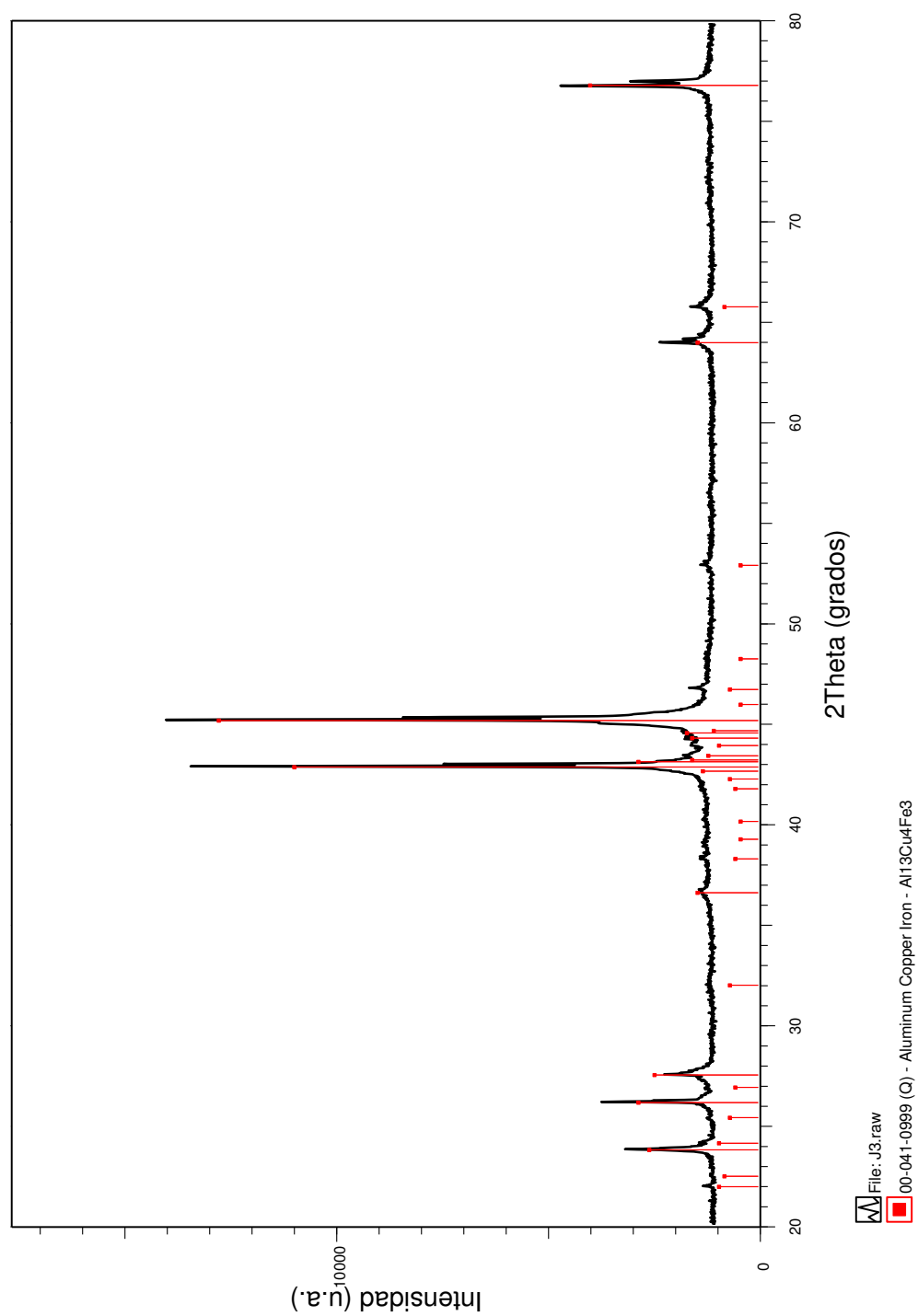




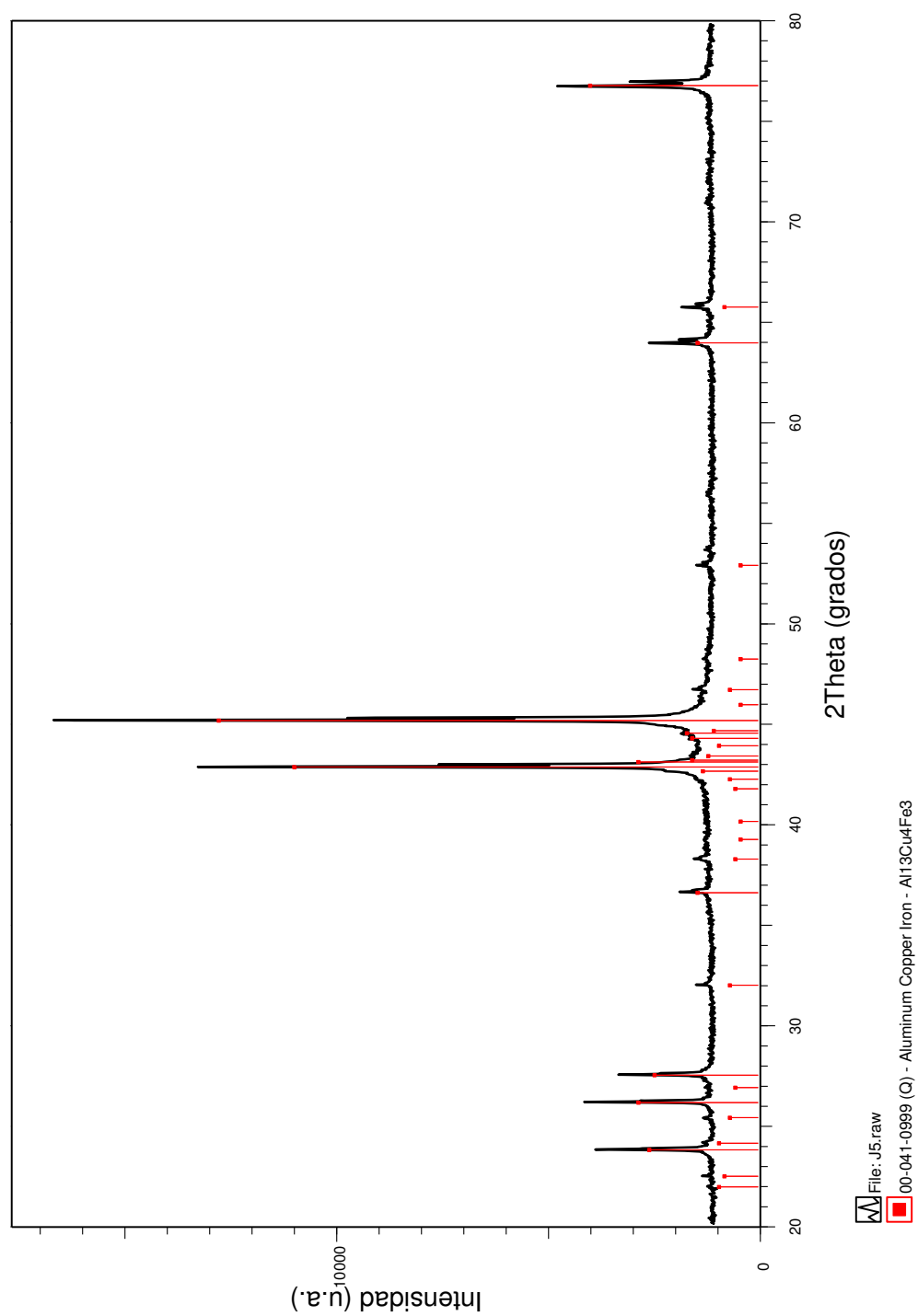
**Figura A.2.** Difractograma de la muestra “corazas” con los picos de la fase identificada.



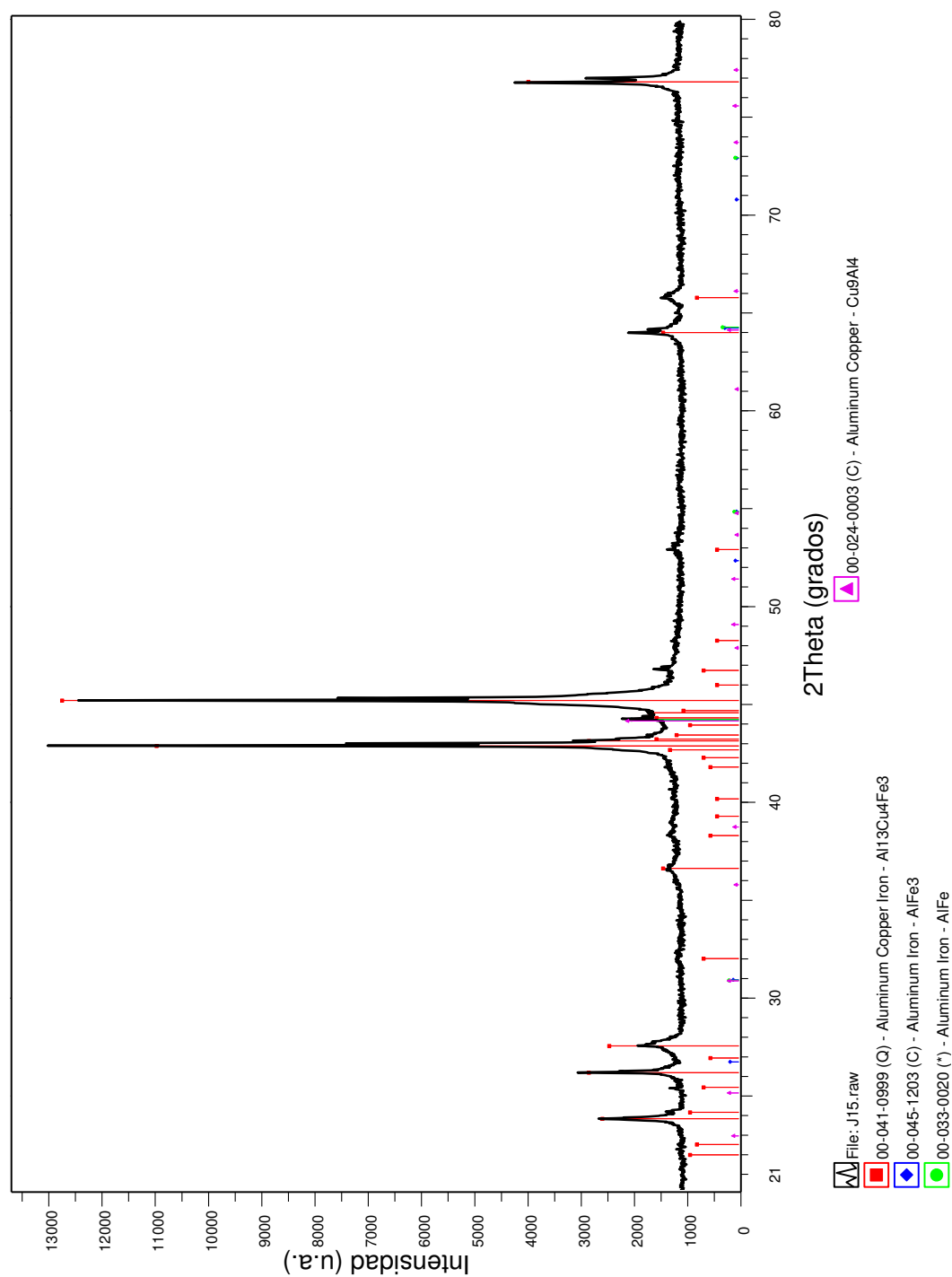
**Figura A.3.** Difractograma de la muestra J1 con los picos de la fase identificada.



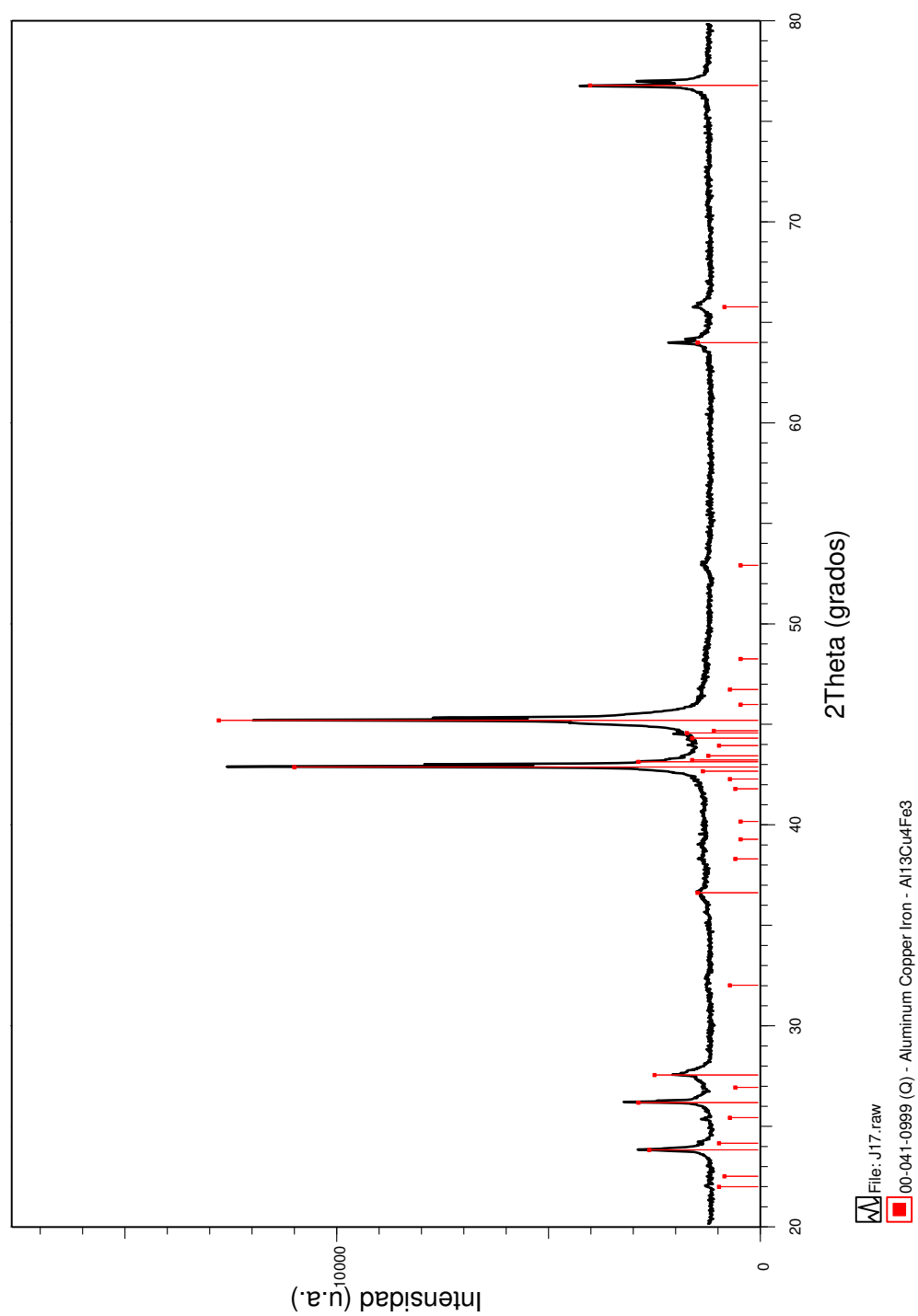
**Figura A.4.** Difractograma de la muestra J3 con los picos de la fase identificada.



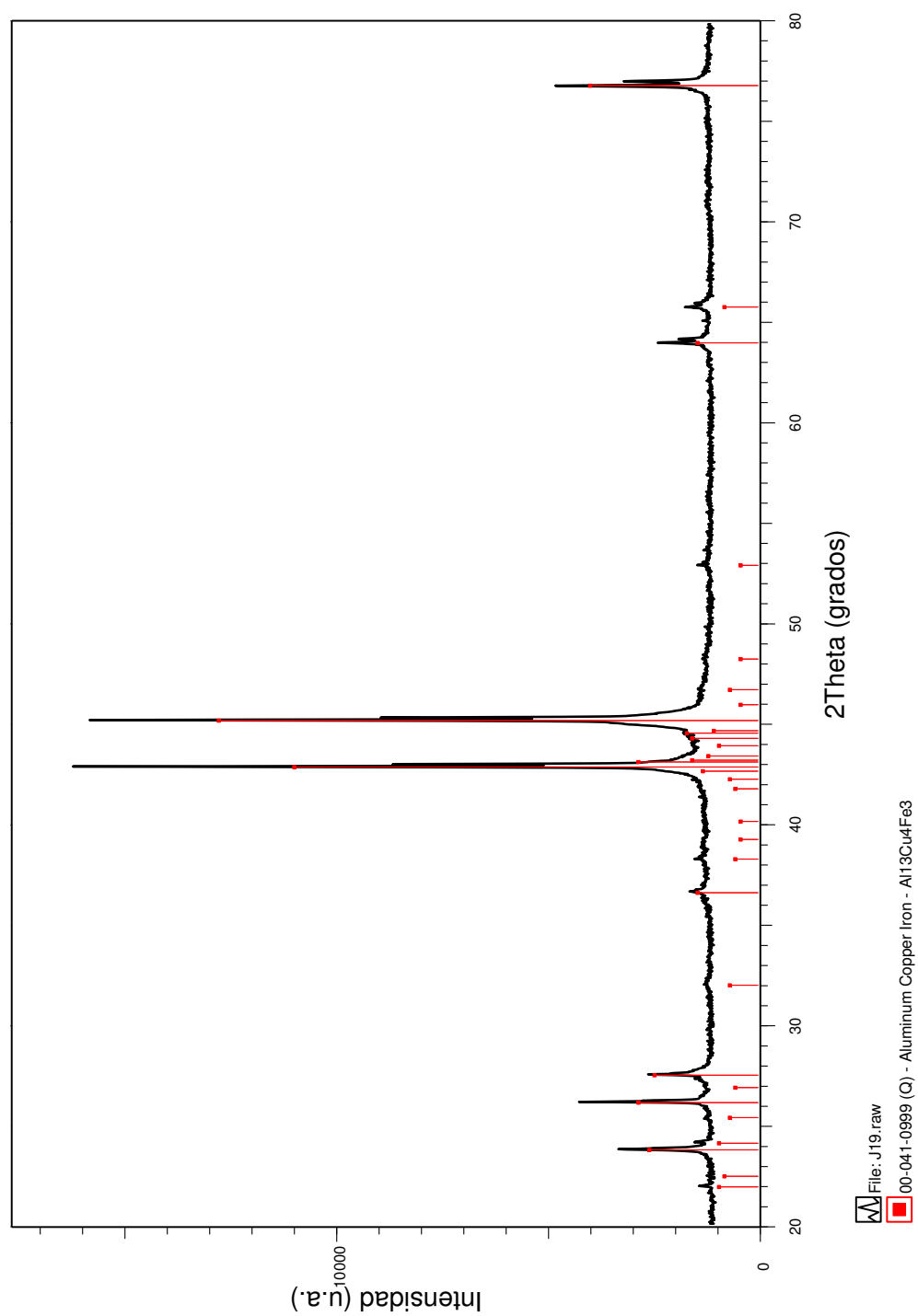
**Figura A.5.** Difractograma de la muestra J5 con los picos de la fase identificada.



**Figura A.6.** Difractograma de la muestra J15 con los picos de las fases identificadas.



**Figura A.7** Difractograma de la muestra J17 con los picos de la fase identificada.



**Figura A.8.** Difractograma de la muestra J19 con los picos de la fase identificada.

## **APÉNDICE B**

### **DEDUCCIÓN DE LA FÓRMULA PARA HALLAR LA DUREZA**

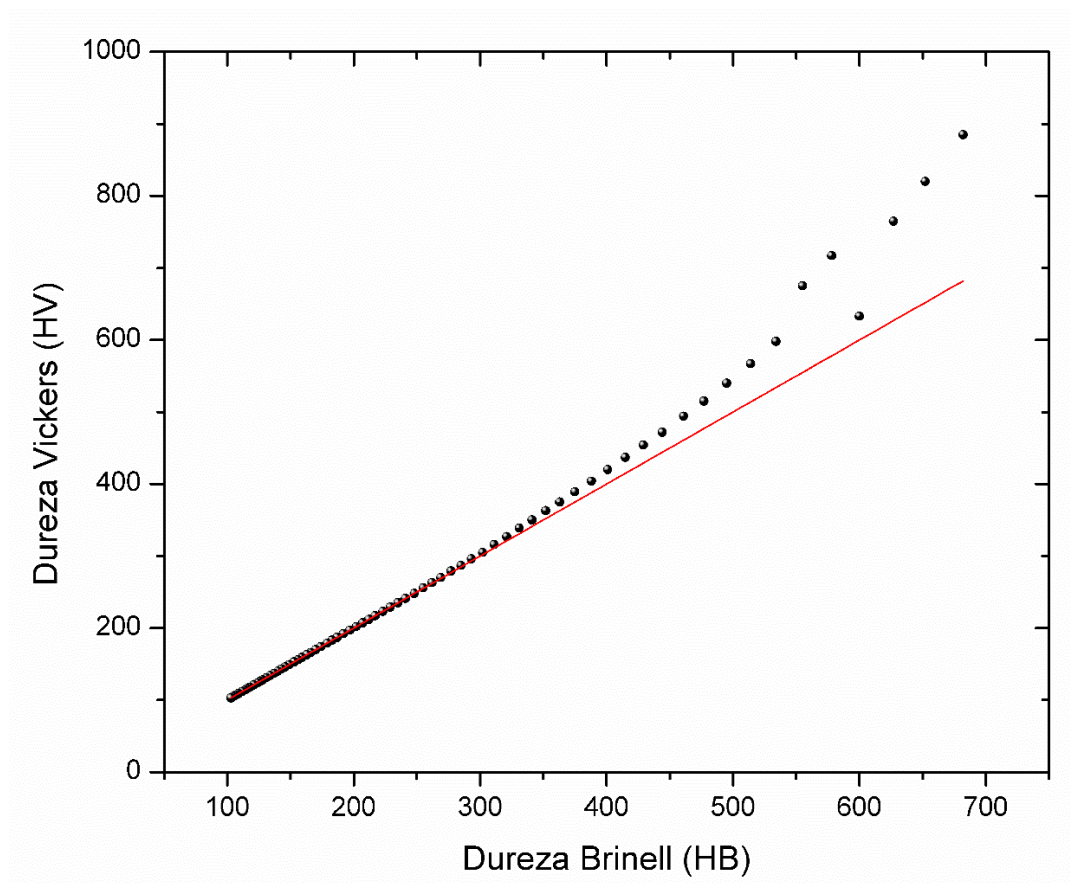
#### **VICKERS**

Las metodologías para medir la dureza de un material comenzaron a desarrollarse alrededor del año 1900 en Suecia con el ingeniero Johan August Brinell, quien desarrolló el ensayo de dureza Brinell [93]. Este ensayo indenta la probeta a estudiar con bolas, lo cual restringe los rangos de medición a valores de dureza menores al de la bola ( $< 600$  HB), ya que ésta podría empezar a deformarse. Otro aspecto de este ensayo es que el material desalojado, generado por la indentación, se aloja en los bordes de la impronta impidiendo que se haga una correcta y fiable lectura de las dimensiones debido a las irregularidades en los bordes. Otro aspecto a tener en cuenta, según sean los fines de estudio, es el no poder realizar estudios de capas superficiales, este puede que sea provechoso cuando se desean analizar materiales compuestos de gran escala con fibras de dimensiones de milímetros, ya que da un resultado promedio de una gran superficie.

Ante los inconvenientes antes expuestos, surge la alternativa de otro procedimiento para calcular la dureza de materiales: el ensayo de dureza Vickers [86]. Este ensayo usa como indentador un diamante de geometría piramidal de base cuadrada, el cual logra (además de improntas bien definidas) que la huella tenga siempre la misma forma independientemente de



la carga utilizada o, mejor dicho, de la profundidad de penetración del indentador. Es así que es posible analizar materiales de todo tipo de dureza y geometría, así como recubrimientos delgados usando una carga muy baja (microindentación), convirtiéndolo en el ensayo de dureza más versátil en el campo de la investigación. Los valores de dureza Vickers (HV) comparados con sus equivalentes en dureza Brinell (HB) son iguales en magnitud para materiales por debajo de 250, tal como se muestra en la Figura B.1.



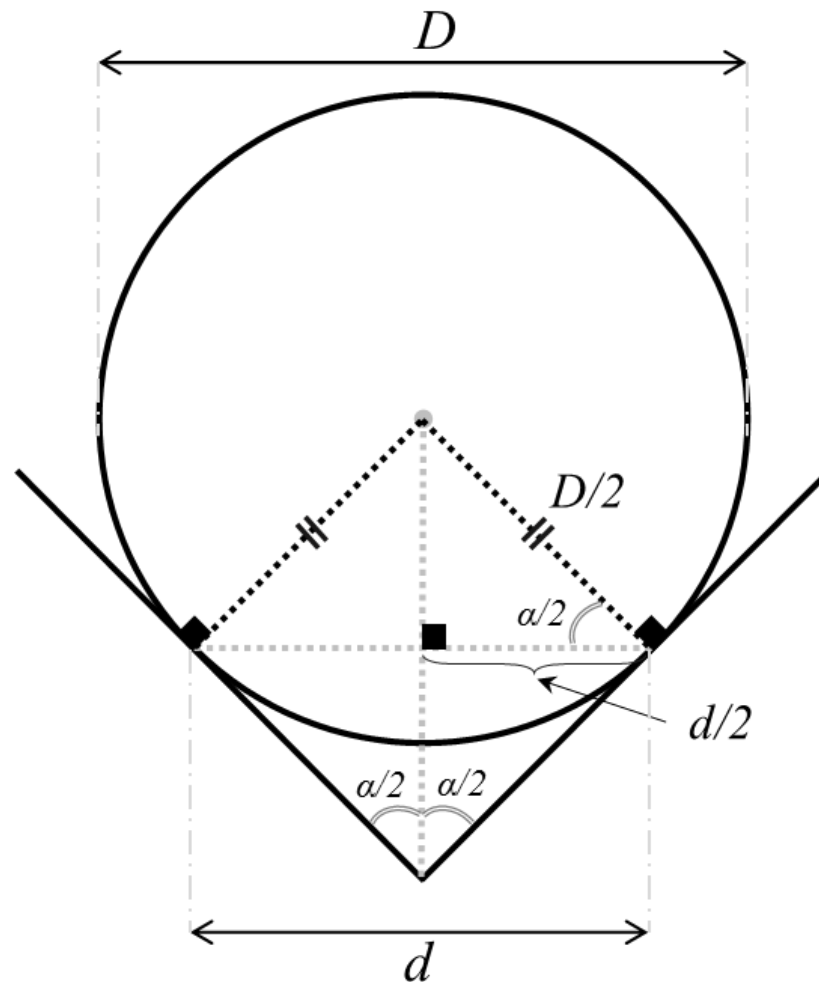
**Figura B.1.** Comparación de los valores de dureza en escala Brinell (HB) y en escala Vickers (HV). La línea roja representa una recta de pendiente 1 que pasa por el origen.

Por convención, el ángulo entre las tangentes a la bola del ensayo Brinell y el ángulo entre las caras opuestas del indentador del ensayo Vickers (véase Figura B.2) se toman como iguales cuando la relación entre el diámetro de la bola ( $D$ ) y la diagonal de la huella de indentación ( $d$ ) es:

$$d = 0.375D \quad (B.1)$$

Teniendo en cuenta ello, de la Figura B.2 se puede encontrar que:

$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{d/2}{D/2} = \frac{d}{D} = 0.375 \quad (\text{B.2})$$



**Figura B.2.** Esquema de la comparación entre las huellas de indentación de los ensayos de dureza Brinell y Vickers para hallar el ángulo del vértice del indentador piramidal.

Por lo tanto, despejando  $\alpha$  en la ecuación (B.2):

$$\alpha = 135.9513743^\circ \quad (\text{B.3})$$

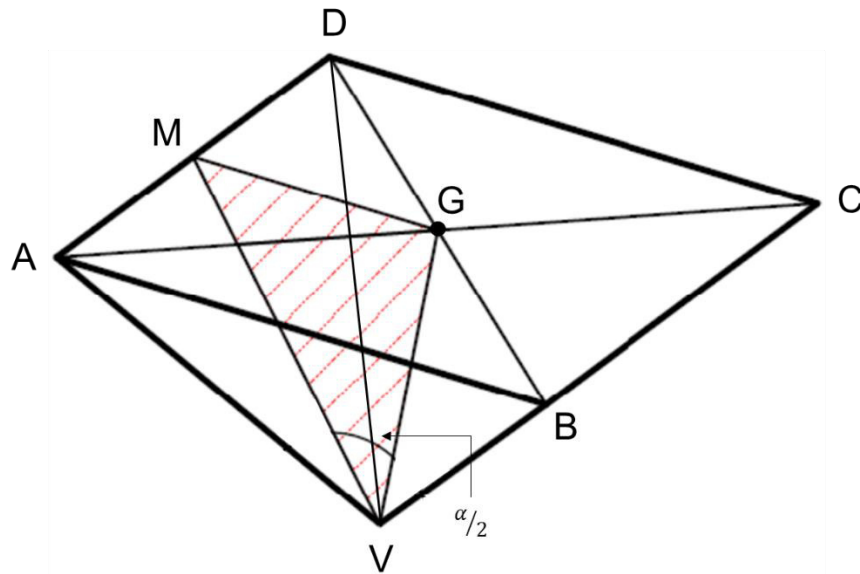
$$\alpha \cong 136^\circ$$

Este dato es importante, ya que los fabricantes de indentadores deben tener en cuenta este ángulo con una precisión  $\pm 30'$ .

A continuación, calculamos la dureza Vickers como un esfuerzo medio en la zona de penetración del indentador, esto es:

$$HV = \frac{F}{A_T} \quad (B.4)$$

Es así que necesitamos hallar el área de la impronta dejada por la indentación. Este procedimiento lo vemos esquematizado en la Figura B.3.



**Figura B.3.** Vista lateral de la impronta dejada por el indentador piramidal.

Como sabemos, la base del indentador piramidal es un cuadrado, así que:

$$\overline{AC} = \overline{BD} = d \quad (B.5)$$

$$\overline{AB} = \overline{AD} \quad (B.6)$$

En el triángulo rectángulo DAB, por el teorema de Pitágoras y usando la ecuación (B.6) tenemos:

$$\begin{aligned} \overline{AB}^2 + \overline{AD}^2 &= \overline{BD}^2 \\ 2\overline{AD}^2 &= d^2 \\ \overline{AD} &= \frac{\sqrt{2}}{2} d \end{aligned} \quad (B.7)$$

Como la superficie del material que entra en contacto con el indentador es la que corresponde a las caras de la pirámide, consideramos que:

$$A_T = 4A_{\Delta AVD} = 4 \left( \frac{\overline{AD} * \overline{MV}}{2} \right) = 2\overline{AD} * \overline{MV} \quad (\text{B.8})$$

Debemos tener en cuenta que por equivalencia de triángulos y usando la ecuación (B.7):

$$\frac{\overline{GM}}{2} = \frac{\overline{AB}}{2} = \frac{\overline{AD}}{2} = \frac{\sqrt{2}}{4} d \quad (\text{B.9})$$

Ahora, analizando el triángulo rectángulo MVG usando la ecuación (B.9):

$$\begin{aligned} \frac{\overline{MV}}{\overline{GM}} &= \csc \frac{\alpha}{2} \\ \overline{MV} &= \overline{GM} \csc \frac{\alpha}{2} = \frac{\sqrt{2}}{4} d \csc \frac{\alpha}{2} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Por lo tanto, reemplazando (B.10) y (B.7) en (B.8), el área de la impronta da:

$$\begin{aligned} A_T &= 2 * \frac{\sqrt{2}}{2} d * \frac{\sqrt{2}}{4} d \csc \frac{\alpha}{2} \\ A_T &= \frac{d^2}{2} \csc \frac{\alpha}{2} \\ A_T &= \frac{d^2}{2 \sin \frac{\alpha}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Reemplazando (B.11) en (B.4), obtenemos finalmente:

$$HV = \frac{F}{A_T} = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \sin \frac{\alpha}{2}}} = 2 \sin \frac{\alpha}{2} \frac{F}{d^2} = 1.854368 \frac{F}{d^2} \quad (\text{B.12})$$

$$\therefore HV = 1.8544 \frac{F}{d^2}$$

La expresión (B.12) ha sido la utilizada para todos los cálculos de dureza Vickers en la presente tesis.

## APÉNDICE C

### GLOSARIO DE TÉRMINOS

Durante el desarrollo de esta tesis se mencionaron palabras o términos que pueden no ser familiar para cualquier lector, por ello, a continuación se definen algunos de estos para complementar las ideas anteriormente expuestas.

#### A

*alométrica*: La alometría está relacionada, en Biología, al crecimiento desproporcionado de partes de un determinado organismo, aunque también se suele asociar a modelos estadísticos en el crecimiento anómalo de poblaciones. Esto quiere decir que cuando un organismo crece con los años, las partes que las conforman no crecen a la misma proporción como es el caso de la cabeza de un ser humano en comparación con sus brazos. En dicho contexto, en esta tesis se hace mención al término *alométrica* para referirse al tipo de función que gobierna este comportamiento. Existen dos funciones de este tipo:

Tipo I:  $f'(x) = Ax^\alpha$

Tipo II:  $f''(x) = f_0 + Ax^\alpha$

La función alométrica tipo II es la que se usa para describir la dependencia de las propiedades mecánicas respecto a la concentración de refuerzo en un compósito, por ser una función de dependencia potencial.

*apatita*: Es un mineral constituido de fosfatos de calcio con fórmula química  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ . Este material puede encontrarse en forma de fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}$ ), cloroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$ ) e hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{OH})$ ) según los intercambios iónicos que realice. También es común que se encuentre naturalmente dopado con carbonatos lo que hace que tenga actividad biocompatible.

*aperiódico*: La aperiodicidad es una cualidad que tienen algunos materiales de no ser repetitivos, esto es, no tener una celda unitaria que al trasladarse complete todo el espacio (teorema de Bloch); sin embargo, mantienen una regla de formación bien definida con la que se puede completar todo el espacio sin frustraciones. Un ejemplo claro de aperiodicidad en una dimensión es la cadena de Fibonacci, en la cual cada término de dicha cadena es la suma de los dos términos anteriores (no se tienen términos repetitivos, pero la regla de formación es bien definida).

## B

*basificar*: Se refiere al verbo de hacer llegar una solución hasta un pH básico o alcalino (mayor que 7). También significa aportar a un determinado compuesto acuoso iones  $\text{OH}^-$ . Este procedimiento se realiza en la síntesis de la hidroxiapatita para que se aporten los iones hidroxilos necesarios para su formación, de lo contrario obtendríamos sólo un fosfato de calcio.

*billas*: Las billas son bolas de acero que se usan en la industria mecánica como parte de rodajes o para la trituración de otros materiales por su alta resistencia al impacto y a la fricción. En esta tesis se utilizan durante la molienda mecánica con el fin de servir de triturador de los granos de cuasicristal para su nanoestructuración. Se eligen las billas tipo 440C por su elevada dureza y resistencia al desgaste.

## C

*carbón activado*: El carbón activado es un material basado en carbón usado como filtro por su alta porosidad. Ha adquirido importancia en los últimos años por sus diversas aplicaciones en física, química y medicina. Los poros con los que cuenta pueden llegar a tener diámetros en el orden de nanómetros,

brindando a su vez grandes áreas superficiales que son utilizadas como absorbentes de metales pesados u otros contaminantes en agua, así como contaminantes gaseosos como el radón. La porosidad de este material dependerá de la técnica de activación utilizada (activación física o química).

*carga*: Término usado frecuentemente al referirse a la fuerza aplicada a un material con el fin de estudiar sus propiedades mecánicas. Esta fuerza puede deformar tanto elásticamente o plásticamente al material en estudio. La unidad en la que suele expresar esta magnitud es en kilogramos-fuerza.

*cerámico*: Aquel material inorgánico que presenta como característica principal su alta fragilidad. Está constituido por átomos metálicos y no metálicos, tales como óxidos de hierro, carburo de silicio, óxido de zirconio, hidróxidos de aluminio, etc. Se forman a altas temperaturas y en su mayoría son aislantes eléctricos y térmicos, con alta dureza y poca elasticidad. Las arcillas son un claro ejemplo de compuestos a base de cerámico, en las que con un tratamiento térmico súbito adquieren propiedades mecánicas diferentes e impermeabilidad, lo que se le conoce como vitrificación.

*colágeno*: El colágeno es un tipo de proteína formada en los fibroblastos importante para mantener la elasticidad de los tejidos debido a que forma fibras. Está presente en la piel y los tendones, pero en combinación con la hidroxiapatita forman los huesos, uno de los compósitos naturales más complejos de la naturaleza.

## D

*deformación plástica*: Es el cambio en un material cuando ha sido sometido a una carga lo suficientemente grande como para no permitirle regresar a sus dimensiones originales una vez retirada la carga. Es llamada también deformación permanente fuera del régimen elástico, es decir, que no cumple la Ley de Hooke:

$$F = k\Delta l$$

donde  $F$  es la carga aplicada,  $\Delta l$  es la deformación longitudinal y  $k$  la constante de elasticidad.

*deformación unitaria:* Se le conoce así a la deformación relativa que sufre el material uniaxialmente cuando es sometido a tracción o compresión. Se define como la razón entre la longitud deformada sobre la longitud inicial de la muestra, por lo que es una magnitud adimensional expresada comúnmente en unidades mm/mm o inch./inch. Se denota con la letra griega  $\epsilon$ .

*dureza:* La dureza de un material se refiere a la capacidad de éste a ser rayado, y suele ser una magnitud relativa ya que depende del material con que se haga la comparación. Estructuralmente se interpreta como una forma que tiene el material a resistir ser deformado plástica e irreversiblemente, por lo que es un ensayo rutinario en el estudio de nuevos materiales.

## E

*electrones Auger:* Un electrón Auger es aquel que resulta expulsado de un átomo luego de que un electrón de una capa más interna realiza una transición hacia un nivel de menor energía sin emitir un haz de rayos X característicos. Se le conoce así en honor al físico francés Pierre Victor Auger quien descubrió este efecto. Este fenómeno es usualmente aprovechado para realizar estudios de superficies ya que brinda información de la energía de ionización o “función trabajo” típico de un material y su entorno.

*endurecimiento por precipitación:* Es una técnica metal-mecánica utilizada para aumentar la dureza de aleaciones realizando un tratamiento térmico con el fin de generar fases espurias lo suficientemente dispersas para frenar la dinámica de dislocaciones. Es un proceso similar al de preparar compósitos reforzados con fibras, sólo que éste se realiza en la misma matriz sin ningún refuerzo externo. También se le conoce como “envejecimiento térmico”.

*ensayo:* Denominación dada a un experimento que se realiza para estudiar un objeto o fenómeno

*esfuerzo:* El esfuerzo en ciencia de materiales es el término que se utiliza para describir a la tensión generada por una probeta debido a la carga aplicada para estudiar su resistencia mecánica. Tiene dimensiones de presión y se suele colocar en MPa.



*espectroscopía*: Es toda técnica que utiliza la radiación emitida por un material como señal para estudiar las propiedades de éste. En la presente tesis utilizamos dos tipos de espectroscopías que utilizan la radiación infrarroja y la luz visible.

*espurias*: Referido a una fase cristalina, se le conocen como espurias a los compuestos no deseados que se forman en un material, producto de la inestabilidad termodinámica de la fase inicial. Con el fin de evitar la formación de fases espurias, se suelen estudiar los diagramas de fase en los cuales se observan las condiciones específicas de un sistema.

## F

*fricción batido*: Técnica mecánica por la cual se preparan compósitos de matriz metálica agregando el polvo de refuerzo mediante una herramienta a alta presión mientras gira sobre su propio eje. Las condiciones de preparación de este método permiten crear una zona de espuma sólida debido al batido entre la matriz sólida y el refuerzo en polvo. Se le conoce por las siglas FSP (del inglés, *Friction Stir Processing*).

## G

*grano*: En la presente tesis denominamos grano al dominio cristalográfico de una fase. El tamaño de grano denotado por  $D$  corresponde al diámetro de un grano considerado como una esfera.

## H

*hidroxicarbonato*: El hidroxicarbonato es la hidroxiapatita que encontramos en los huesos de origen animal, ya que cuentan con dopajes de iones carbonatos ( $CO_3$ ). Este compuesto puede ser encontrado en el cuerpo humano como en minerales.

*hiperred*: Cuando se aborda el entendimiento de la estructura cuasicristalina, se utiliza el enfoque de un hiperespacio (método de corte y proyección), ya que un cuasicristal en el espacio real no cuenta con simetría traslacional pero en dicho hiperespacio sí. De esta manera se construye una hiperred teórica en la cual existe una celda unitaria conocida, y por medio de una operación de proyección se genera la red real aperiódica.

**I**

*impronta*: La impronta es la cavidad dejada por el indentador después de un ensayo de dureza, cual sea el tipo de ensayo. Al referirse al área de la impronta, es importante realizar el análisis en tres dimensiones ya que el área de contacto entre la muestra y el indentador define la magnitud de la dureza. Las improntas más comunes tienen formas cuadradas y circulares para ensayos de dureza Vickers y Rockwell, respectivamente.

**L**

*lípidos*: Los lípidos son moléculas conformadas principalmente por cadenas carbono e hidrógeno. Cumplen funciones biológicas en las que destaca el almacenamiento de energía, y en menor medida el de estructurar algunos tejidos animales.

**M**

*metalmecánica*: Es la rama de la ingeniería mecánica que aborda el procesamiento, modelado, manejo, automatización y manufactura de piezas metálicas, principalmente aleaciones basadas en hierro. Es una de las áreas de enfoque aplicativo de esta tesis.

*modos vibracionales*: Los modos vibracionales son las diferentes formas en que una molécula puede vibrar al ser irradiada por una fuente luminosa. Estas formas de vibración están relacionadas con los niveles discretos de energía permitidos para dicha molécula, lo que sirve como medio de identificación de algunos compuestos.

**N**

*nucleación*: Refiérese al proceso por el cual los dominios cristalográficos crecen en volumen gracias a condiciones termodinámicas específicas. Este proceso generalmente se da al suministrarse calor al cristal.

**O**

*osteoblastos*: Los osteoblastos son las células responsables de la generación de nuevo hueso. Se encargan de producir cristales de hidroxapatita estimulados por una biomolécula peptídica llamada paratohormona.

*oxiacetilénica*: Tipo de soldadura que utiliza una mezcla de gases de acetileno, como combustible que libera calor al oxidarse, y de oxígeno, como comburente que oxida al acetileno. La llama puede llegar a superar los 3000° C, suficientes para fundir y moldear metales y vidrios utilizados en el desarrollo de esta tesis.

## P

*películas delgadas*: Las películas delgadas son aquellos materiales que cuentan con una estructura cristalina y que crecen sobre una superficie, conocida como sustrato, en forma de capas de espesores nanométricos. Estos materiales tienen una gran diferencia en las propiedades físicas con respecto a sus contrapartes sólidas, ya que cuentan con un *efecto de borde* o efecto de área superficial. Es también un método para la preparación de materiales compuestos puesto que se pueden hacer crecer capas de diferentes materiales alternando unos a otros, generando diferentes tipos de interacciones físicas entre ellas. A estos compósitos se les conoce como multicapas o superceldas.

*pentadecapéptido*: Cuando un aminoácido, el cual se compone de un grupo amino ( $NH_2$ ) y un grupo carboxilo ( $COOH$ ) unidos por un carbono, se une a otro expulsa una molécula de agua y forma un enlace conocido como *enlace peptídico*. Dichos enlaces son característicos de cadenas de aminoácidos que cumplen una función específica en un organismo vivo. Las cadenas compuestas de 15 enlaces peptídicos son llamadas pentadecapéptidas, y son los encargados de la regeneración de tejido conjuntivo.

*plastilina*: Es un material basado en arcillas y sulfatos de calcio, así como parafina y colorantes. Su principal característica es su maleabilidad y resistencia a medianas temperaturas, así como que no se seca al aire libre. Es comúnmente usada como material escolar y por artistas plásticos.

*probeta*: Probeta es el término que utilizamos para llamar a las muestras prensadas en forma de cilindro que serán sometidas a ensayos mecánicos (dureza o compresión).

*proteína*: Macromolécula biológica compuesta de una o más cadenas de aminoácidos, que cumplen roles esenciales y específicos en un organismo. Algunas de las más comunes son las enzimas y las hormonas.

*pulverización catódica*: Es una técnica física que permite pulverizar un material mediante una diferencia de potencial suficientemente grande para ionizar el gas que lo rodea, y de esta manera arrancar átomos de la superficie que serán depositados sobre un sustrato. Este procedimiento sirve para sintetizar películas delgadas.

## S

*sinterizado*: El sinterizado es un proceso de compactación efectiva de un material por el cual se proporciona presión y calor a una probeta con el fin de aumentar su dureza. Los diferentes sinterizados pueden realizarse simultáneamente usando máquinas industriales mecanizadas, así como en atmósferas controladas para evitar oxidación y/o corrosión de las probetas.

## T

*TCP*: Del inglés *Tri-Calcium Phosphate*, es la denominación de los diferentes polimorfos de fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) que pueden formarse por la disociación de la hidroxiapatita, ya sea por inestabilidad térmica o estructural.

*tribológico*: Todo aquello que se refiera al estudio del desgaste por fricción o rozamiento de materiales en estado sólido.

## X

*xenoinjerto*: En Biología, se considera un xenoinjerto al implante de un tejido proveniente de una especie diferente. Son comunes los xenoinjertos de epidermis de origen porcino en humanos, debido a quemaduras graves; así como los implantes de huesos de origen bovino en pacientes humanos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chawla, K. K. (2012). Composite materials: science and engineering. Springer Science & Business Media.
- [2] Michael Mucalo (2015). Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications. Elsevier.
- [3] <http://aluminio.org/?p=830>
- [4] Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., & Cahn, J. W. (1984). Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. Physical Review Letters, 53(20), 1951–1953.
- [5] Mirtha Pillaca Quispe (2013). Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . Tesis de maestría (UNMSM, Perú).
- [6] William F. Smith. (1998). Fundamentos de La Ciencia E Ingeniería de Materiales. McGraw-Hill.
- [7] Brian S. Mitchell (2004). An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers. John Wiley & Sons.
- [8] Dereck Hull (2013). Materiales Compuestos. Editorial Reverte.
- [9] Liga Grinberga & Janis Kleperis (2011). Composite Nanomaterials for Hydrogen Technologies, Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology. InTech.

- [10] William D. Callister (1996). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial Reverte.
- [11] Siegfried Schmauder & Leon Mishnaevsky (2008). Micromechanics and Nanosimulation of Metals and Composites: Advanced Methods and Theoretical Concepts. Springer Science & Business Media.
- [12] Sun, C. T., & Vaidya, R. S. (1996). Prediction of composite properties from a representative volume element. *Composites Science and Technology*, 56(2), 171–179.
- [13] Norris, A. N. (1985). A differential scheme for the effective moduli of composites. *Mechanics of Materials*, 4(1), 1–16.
- [14] Paley, M., & Aboudi, J. (1992). Micromechanical analysis of composites by the generalized cells model. *Mechanics of Materials*, 14(2), 127–139.
- [15] Konstantinos I. Tserpes (2011). Strength Prediction of Composite Materials from Nano- to Macro-scale, *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology*. InTech.
- [16] Henry Colorado, Clem Hiel, H. Thomas Hahn & Jenn-Ming Yang (2011). Chemically Bonded Phosphate Ceramic Composites, Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses. InTech.
- [17] Shcherban, N. D. (2017). Review on synthesis, structure, physical and chemical properties and functional characteristics of porous silicon carbide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50, 15–28.
- [18] MiarAlipour, S., Friedmann, D., Scott, J., & Amal, R. (2018). TiO<sub>2</sub>/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 404–423.
- [19] <https://technology.nasa.gov/patent/LEW-TOPS-25>
- [20] M. Khodaei, M.H. Enayati & F. Karimzadeh (2011). Mechanochemically Synthesized Metallic-Ceramic Nanocomposite; Mechanisms and Properties, *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. InTech.

- [21] Mubarak Ali, M., & Raj, V. (2013). Formation and Characterization of Ceramic Nanocomposite Crystalline Coatings on Aluminium by Anodization. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(7), 595–602.
- [22] Ramírez Torres, F., Pacheco García, F., Salazar Amador, R., & Encinas Romero, M. (2015). Propuesta de un Modelo MEF para Evaluar Propiedades Mecánicas de Biomateriales Compuestos. *Octavo Coloquio Interdisciplinario de Posgrado. Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla* (pp. 1–8).
- [23] Walters, M. A., Leung, Y. C., Blumenthal, N. C., Konsker, K. A., & LeGeros, R. Z. (1990). A Raman and infrared spectroscopic investigation of biological hydroxyapatite. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 39(3), 193–200.
- [24] Rey, C. (1998). Calcium Phosphates for Medical Applications, *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*. Springer US.
- [25] <https://botiss-dental.com/products/cerabone/>
- [26] <https://www.geistlich-na.com/en-us/professionals/bone-substitutes/bio-oss/product-range/>
- [27] <https://www.zimmerbiometdental.com/>
- [28] <http://www.dentsplyimplants.com/>
- [29] Qiao, J. (2013). In-situ Dendrite/Metallic Glass Matrix Composites: A Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(8), 685–701.
- [30] Ramakrishnan, N. (1996). An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites. *Acta Materialia*, 44(1), 69–77.
- [31] Kim, H. S. (2000). On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites. *Materials Science and Engineering: A*, 289(1–2), 30–33.
- [32] Feest, E. A. (1994). Interfacial phenomena in metal-matrix composites. *Composites*, 25(2), 75–86.
- [33] <http://aluminio.org/?p=821>
- [34] <http://www.miningpress.com/nota/275041/bauxita-muy-abundante-pero-dificil-de-encontrar>

- [35] Dusan Bozic and Biljana Dimcic (2011). Synthesis and Properties of Discontinuously Reinforced Aluminum Matrix Composites, Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry. InTech.
- [36] Galano, M., Marsh, A., Audebert, F., Xu, W., & Ramundo, M. (2015). Nanoquasicrystalline Al-based matrix/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S99–S106.
- [37] Kang, N., Fu, Y., Coddet, P., Guelorget, B., Liao, H., & Coddet, C. (2017). On the microstructure, hardness and wear behavior of Al-Fe-Cr quasicrystal reinforced Al matrix composite prepared by selective laser melting. *Materials & Design*, 132, 105–111.
- [38] Knowles, a. J., Jiang, X., Galano, M., & Audebert, F. (2014). Microstructure and mechanical properties of 6061 Al alloy based composites with SiC nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, S401–S405.
- [39] Li, Y., Wei, Y., Hou, L., Guo, C., & Yang, S. (2015). Fabrication and compressive behaviour of an aluminium foam composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 76–81.
- [40] Ramezanalizadeh, H., Emamy, M., & Shokouhimehr, M. (2015). A novel aluminum based nanocomposite with high strength and good ductility. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 461–473.
- [41] Nordin, N. A., Farahany, S., Abu Bakar, T. A., Hamzah, E., & Ourdjini, A. (2015). Microstructure development, phase reaction characteristics and mechanical properties of a commercial Al–20%Mg<sub>2</sub>Si–xCe in situ composite solidified at a slow cooling rate. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 821–834.
- [42] Nardone, V. C., & Prewo, K. M. (1986). On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites. *Scripta Metallurgica*, 20(1), 43–48.
- [43] Nardone, V. C. (1987). Assessment of models used to predict the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum alloys. *Scripta Metallurgica*, 21(10), 1313–1318.



- [44] Shahid, R. N., & Scudino, S. (2017). Microstructural strengthening by phase transformation in Al-Fe<sub>3</sub>Al composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 705, 590–597.
- [45] Schurack, F., Eckert, J., & Schultz, L. (2001). Synthesis and mechanical properties of cast quasicrystal-reinforced Al-alloys. *Acta Materialia*, 49(8), 1351–1361.
- [46] Ali, F., Scudino, S., Liu, G., Srivastava, V. C., Mukhopadhyay, N. K., Samadi Khoshkhoo, M., & Eckert, J. (2012). Modeling the strengthening effect of Al–Cu–Fe quasicrystalline particles in Al-based metal matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 536, S130–S133.
- [47] Ali, F., Scudino, S., Anwar, M. S., Shahid, R. N., Srivastava, V. C., Uhlenwinkel, V., & Eckert, J. (2014). Al-based metal matrix composites reinforced with Al–Cu–Fe quasicrystalline particles: Strengthening by interfacial reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 607, 274–279.
- [48] Cherdyntsev, V. V., Kaloshkin, S. D., Tomilin, I. A., Shelekhov, E. V., Laptev, A. I., Stepashkin, A. A., & Danilov, V. D. (2007). Structure and properties of mechanically alloyed composite materials Al/Al-Cu-Fe quasicrystal. *The Physics of Metals and Metallography*, 104(5), 497–504.
- [49] Wolf, W., Aliaga, L. C. R., Travessa, D. N., Afonso, C. R. M., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., & Botta, W. J. (2016). Enhancement of Mechanical Properties of Aluminum and 2124 Aluminum Alloy by the Addition of Quasicrystalline Phases. *Materials Research*, 19(suppl 1), 74–79.
- [50] Kim, S.-D., Ko, D.-S., Jang, W. K., Shin, K. S., & Kim, Y.-W. (2011). Precipitation hardening through sacrificial phase in aluminum–quasicrystal metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 528(13–14), 4845–4848.
- [51] Lee, S., Jung, J., Fleury, E., Kim, W., & Kim, D. (2000). Metal matrix composites reinforced by gas-atomised Al-Cu-Fe powders. *Materials Science and Engineering: A*, 294–296, 99–103.
- [52] Lityńska-Dobrzyńska, L., Dutkiewicz, J., Stan-Głowińska, K., Wajda, W., Dembinski, L., Langlade, C., & Coddet, C. (2015). Characterization of

aluminium matrix composites reinforced by Al–Cu–Fe quasicrystalline particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S114–S118.

[53] Lityńska-Dobrzyńska, L., Mitka, M., Góral, A., Stan-Głowińska, K., & Dutkiewicz, J. (2016). Microstructure and mechanical properties of aluminium matrix composites reinforced by Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> melt spun ribbon. *Materials Characterization*, 117, 127–133.

[54] Tang, F., Anderson, I. E., & Biner, S. B. (2003). Microstructures and mechanical properties of pure Al matrix composites reinforced by Al–Cu–Fe alloy particles. *Materials Science and Engineering: A*, 363(1–2), 20–29.

[55] International Union of Crystallography (1992). Report of the Executive Committee for 1991 (1992). *Acta Cryst. A*48, 922–946.

[56] "The Nobel Prize in Chemistry 2011". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2011](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011)

[57] Brunet, P., Zhang, L.-M., Sordélet, D. J., Besser, M., & Dubois, J.-M. (2000). Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples. *Materials Science and Engineering: A*, 294–296, 74–78.

[58] Takeuchi, S., Iwanaga, H., & Shibuya, T. (1991). Hardness of Quasicrystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 1, No. 3), 561–562.

[59] Dubois, J.-M. (2012). Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys. *Chemical Society Reviews*, 41(20), 6760–6777.

[60] Belin-Ferré, E., Demange, V., & Dubois, J. M. (2004). Aperiodic Intermetallics: The Example of Quasicrystals. *Crystallography Reviews*, 10(2), 111–179.

[61] Gratias, D., Cahn, J. W., & Mozer, B. (1988). Six-dimensional Fourier analysis of the icosahedral Al<sub>73</sub>Mn<sub>21</sub>Si<sub>6</sub> alloy. *Physical Review B*, 38(3), 1643–1646.

- [62] Mai, Z. H., Zhang, B. S., Hui, M. J., Huang, Z. R., & Chen, X. X. (1987). Study of Large Size Quasicrystal in Al<sub>6</sub>Li<sub>3</sub>Cu Alloy. *Materials Science Forum*, 22–24, 591–600.
- [63] Tsai, A.-P., Inoue, A., & Masumoto, T. (1990). Chemical order in an Al-Pd-Mn icosahedral quasicrystal. *Philosophical Magazine Letters*, 62(2), 95–100.
- [64] Dong, C., Hei, Z. K., Wang, L. B., Song, Q. H., Wu, Y. K., & Kuo, K. H. (1986). A new icosahedral quasicrystal in rapidly solidified FeTi<sub>2</sub>. *Scripta Metallurgica*, 20(8), 1155–1158.
- [65] Kuo, K. H. (1987). Some New Icosahedral and Decagonal Quasicrystals. *Materials Science Forum*, 22–24, 131–140.
- [66] Tsai, A. P., Inoue, A., & Masumoto, T. (1987). Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification. *Journal of Materials Science Letters*, 6(12), 1403–1405.
- [67] Tsai, A. P., Inoue, A., & Masumoto, T. (1987). A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26(9A), 1505–1507.
- [68] Quiquandon, M., Quivy, A., Devaud, J., Faudot, F., Lefebvre, S., Bessière, M., & Calvayrac, Y. (1996). Quasicrystal and approximant structures in the Al-Cu-Fe system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(15), 2487–2512.
- [69] Faudot, F., Quivy, A., Calvayrac, Y., Gratias, D., & Harmelin, M. (1991). About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation. *Materials Science and Engineering: A*, 133, 383–387.
- [70] Yokoyama, Y., Fukaura, K., & Sunada, H. (2000). Preparation of Large Grained Al<sub>64</sub>Cu<sub>23</sub>Fe<sub>13</sub> Icosahedral Quasicrystal Directly from the Melt. *Materials Transactions, JIM*, 41(6), 668–674.
- [71] Laplanche, G., Bonneville, J., Joulain, A., Gauthier-Brunet, V., & Dubois, S. (2014). Mechanical properties of Al-Cu-Fe quasicrystalline and crystalline phases: An analogy. *Intermetallics*, 50, 54–58.

- [72] Jan Fikar (2002). Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings and composites studied by mechanical spectroscopy. Tesis de doctorado (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suiza).
- [73] Bloom, P. D., Baikerikar, K. G., Otaigbe, J. U., & Sheares, V. V. (2000). Development of novel polymer/quasicrystal composite materials. *Materials Science and Engineering A*, 294–296, 156–159.
- [74] Anderson, B. C., Bloom, P. D., Baikerikar, K. G., Sheares, V. V., & Mallapragada, S. K. (2002). Al-Cu-Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics. *Biomaterials*, 23(8), 1761–1768.
- [75] Kenzari, S., Bonina, D., Dubois, J. M., & Fournée, V. (2012). Quasicrystal-polymer composites for selective laser sintering technology. *Materials and Design*, 35, 691–695.
- [76] Kenzari, S., Bonina, D., Degiovanni, A., Dubois, J. M., & Fournée, V. (2014). Quasicrystal-polymer composites for additive manufacturing technology. *Acta Physica Polonica A*, 126(2), 449–452.
- [77] Scudino, S. (2018). Powder metallurgy of Al-based matrix composites reinforced with quasicrystalline particles. In *Intermetallic Matrix Composites* (pp. 147–163). Elsevier Ltd.
- [78] Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., Dinpanah-Khoshdargi, E., & Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9(8), 7591–7621.
- [79] Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer US.
- [80] Török, P., & Kao, F.-J. (2007). *Optical Imaging and Microscopy. Techniques and Advanced Systems* (2nd ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [81] Hayes, B. S., & Gammon, L. M. (2010). *Optical Microscopy of Fiber-Reinforced Composites*. ASM International.

- [82] Leite, F. de L., Ferreira, M., Oliveira, O. N., & Róz, A. L. Da. (2017). Nanocharacterization techniques. Elsevier.
- [83] Schrader, B. (2008). Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications. John Wiley & Sons.
- [84] Ortiz Berrocal, L. (2007). Resistencia de materiales. McGraw-Hill Interamericana de España S.L.
- [85] Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2015). The Science and Engineering of Materials. Cengage Learning.
- [86] ASTM E92-82(2003), Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [87] ASTM E9-89a(2000), Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature (Withdrawn 2009), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [88] Cahn, J. W., Shechtman, D., & Gratias, D. (1986). Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals. *Journal of Materials Research*, 1(1), 13–26.
- [89] Bermúdez-Polonio, J. (1981). Métodos de difracción de rayos X principios y aplicaciones. Madrid: Pirámide.
- [90] Suryanarayana, C. (2004). Mechanical Alloying And Milling (1st Editio). New York: Marcel Dekker.
- [91] Halpin, J. C. (1969). Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites. *Journal of Composite Materials*, 3(4), 732–734.
- [92] Pinto, M. Z., Pillaca, M., & Landauro, C. V. (2012). Estudio de la influencia de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico sobre la formación del cuasicristal i-Al<sub>64</sub>Cu<sub>23</sub>Fe<sub>13</sub>. *Revista de Investigación de Física*, 15, 121501101.
- [93] ASTM E10-08, Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, [www.astm.org](http://www.astm.org)